

Année 1965

N° d'ordre : 198

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Paul VERMANDE

Ingénieur I. N. S. A. (Chimie Industrielle)

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la décomposition thermique de l'iodate de calcium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Juillet 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. M. PRETTRE . . . Président

Ch. EYRAUD . . .	}	Examineurs
S. TEICHNER . .		
J. BOUSQUET . .		

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Paul VERMANDE

Ingénieur I. N. S. A. (Chimie Industrielle)

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la décomposition thermique de l'iodate de calcium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Juillet 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. M. PRETTRE . . . Président

Ch. EYRAUD . . .
S. TEICHNER . . }
J. BOUSQUET . . } Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0035

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD

BODIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie Générale II
COLLONGE	Chimie Organique
JANIN	Physique Générale
FLANDRIN	Géologie Appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie Expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie Générale
WAUTIER	Zoologie

CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul Différentiel et Intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire Théorique
DREUX	Chimie Organique
TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie Analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique Nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie Générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique Nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique Expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie Expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie Appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie Végétale

Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie Générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTERON	Chimie Biologique
DESCOTES	Chimie Organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique Générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie Générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie Végétale
DAVID Jean	Biologie Animale
TOUSSET	Chimie Propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie Organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques C.S.U.
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie Minérale

Maître de Conférence Adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A MA FAMILLE

Témoignage de profonde affection
et de reconnaissance

A mon Maître, J. BOUSQUET

Maître de Conférences

à

l'Institut National des Sciences Appliquées
de LYON

En témoignage de mon profond
respect et de ma vive gratitude.

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur J. BOUSQUET, Maître de Conférences à l'I.N.S.A., ma profonde gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée et pour l'appui que j'ai toujours trouvé auprès de lui.

Je prie Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Membre correspondant de l'Institut, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, Directeur du Département de Chimie de l'I.N.S.A., d'agréer l'expression de ma profonde reconnaissance, pour avoir bien voulu accepter de parrainer ce travail et de présider mon Jury, et pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me manifester.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur L. EYRAUD et Monsieur M. RICHARD, Maître de Conférences à l'I.N.S.A. pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans l'élaboration de la partie calorimétrique de ce travail.

Je remercie Messieurs les Professeurs CH. EYRAUD et S. TEICHNER, Professeurs à la Faculté des Sciences de Lyon d'avoir bien voulu accepter d'être les membres de mon Jury.

Je remercie enfin tous mes camarades de laboratoire, pour l'ambiance si sympathique qu'ils ont créée et pour les discussions si profitables que nous avons eues.

P L A N

INTRODUCTION

CHAPITRE I : Bibliographie.

CHAPITRE II : Préparation et Techniques Expérimentales.

CHAPITRE III : Etude de la Déshydratation.

CHAPITRE IV : Etude du mécanisme de décomposition thermique de l'iodate en paraperiodate.

CHAPITRE V : Détermination des Constantes Thermochimiques.

CHAPITRE VI : Vérifications par le calcul thermodynamique des phénomènes observés.

CONCLUSION

A la suite des travaux de J. BOUSQUET sur la dissociation thermique de l'iodate de potassium et de J.C. REMY sur celle de l'iodate de sodium, il était intéressant d'étudier le comportement de l'iodate de calcium.

La littérature propose un processus de décomposition pour les iodates alcalino-terreux très différent de celui qui a été observé pour les iodates typiquement alcalins. Par action de la chaleur, ceux-ci se décomposent en iodure et oxygène et ceux-là en paraperiodate, iode et oxygène. Notre but est de voir d'où provient cette différence.

L'iodate de calcium que nous avons préparé cristallise sous forme hexahydratée : nous avons donc été amenés à étudier les conditions de déshydratation et les domaines de stabilité des hydrates successifs.

Pour expliquer le mécanisme de formation du paraperiodate de calcium nous avons été conduits à déterminer les réactions qui se produisent quand l'iodate est chauffé à 550°C.

Devant l'absence de données thermodynamiques, l'énergie libre standard de formation de l'iodate exceptée, nous nous sommes proposés de mesurer l'enthalpie standard de formation, l'entropie standard et les valeurs des chaleurs spécifiques à pression constante de l'iodate et du paraperiodate de calcium par deux techniques différentes : la calorimétrie (isotherme ou adiabatique) et l'étude des pressions d'équilibre. Les calculs thermodynamiques effectués à l'aide de ces valeurs trouvées doivent confirmer les phénomènes observés.

CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE

- I - PREPARATION DU PRODUIT
- II - SOLUBILITE
- III - DESHYDRATATION
- IV - DECOMPOSITION THERMIQUE
- V - DONNEES THERMODYNAMIQUES
- VI - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES ET OPTIQUES
- VII - DISCUSSION DES DONNEES DE LA BIBLIOGRAPHIE
ET ORIENTATION DES RECHERCHES.

I - PREPARATION DU PRODUIT

L'iodate de calcium hexahydraté $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ peut se préparer de plusieurs façons (1).

- a) par mélange d'une solution d'un sel de calcium (en général nitrate, chlorure, ou chromate) et d'une solution d'iodate de potassium ou de sodium, ou d'acide iodique.

A 25°C l'hexahydrate, peu soluble, précipite : il suffit alors de le purifier par lavage et recristallisation.

- b) par action de l'iode en solution sur certains composés de calcium (chaux, chlorure de chaux, chlorate), ce qui conduit également à l'iodate de calcium hexahydraté.

Les conditions expérimentales varient beaucoup d'un auteur à l'autre et le mécanisme de cette réaction de formation n'a pas été élucidé.

II - SOLUBILITE

La solubilité de l'iodate de calcium dans l'eau est faible : environ 0,3 g/100 ml à 25°C. Elle augmente avec la température (0,668 g/100 ml à 90°C).

Le système $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ a été étudié par MYLIUS et FUNK (2), puis par HILL et BROWN (3), enfin par CORNEC et SPACK (4). Il comporte trois branches correspondant respectivement à l'hexahydrate, au monohydrate et à l'iodate anhydre.

Le premier point de transition (hexahydrate $\longrightarrow$ monohydrate) est voisin de 35°C ; les températures indiquées pour le second point de transition (monohydrate $\longrightarrow$ sel anhydre) varient suivant les auteurs de 47 à 57°C.

Il est à noter que de faux équilibres peuvent facilement s'établir, rendant difficile la détermination du domaine de température dans lequel s'effectue la cristallisation des différents hydrates, et notamment du monohydrate.

Un fait est cependant certain : à la température ambiante, c'est l'hexahydrate qui précipite.

III - DESHYDRATATION

Il est intéressant de connaître maintenant le comportement à l'air de ces différents hydrates quand on les chauffe. Les travaux effectués dans ce sens ont conduit à des résultats souvent assez imprécis.

Pour E. MILLON (5) et A. DITTE (6), l'hexahydrate commence à perdre de l'eau entre 50 et 60°C.

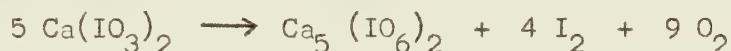
J.M. KOLTHOFF et V.A. STENGER (7), A. de SCHULTEN (8), G. KILDE (9) préparent le monohydrate par chauffage de l'hexahydrate, à 100-110°C.

S. PELTIER, C. DUVAL (10) signalent que la déshydratation est complète à 160°C.

IV - DECOMPOSITION

L'iodate anhydre est stable jusqu'à environ 500°C.

Il se décompose alors suivant la réaction de RAMMELSBERG (11) :



PELTIER et DUVAL (10) ont montré que cette réaction commence à 540°C et se termine à 887°C.

Au-dessus de 890°C le periodate formé se décompose en chaux, iode et oxygène.

V - DONNEES THERMODYNAMIQUES

Seule est connue l'énergie libre standard de formation de l'iodate de calcium, calculée par N.P. ZHUK (12), à partir de la mesure du produit de solubilité ($1,93 \cdot 10^{-6}$) :

$$\Delta G_{298}^{\circ} = - 204,77 \text{ Kcal/mole}$$

L'ignorance des valeurs des autres constantes thermodynamiques de l'iodate et du periodate (enthalpies de formation, entropies, chaleurs spécifiques) rend impossible tout calcul d'équilibre de décomposition thermique et par conséquent la vérification des données bibliographiques sur les températures de dissociation mentionnées précédemment.

VI - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES ET OPTIQUES

Ca(IO₃)₂ · 6 H₂O - J. MELON (13) a montré que les deux formes cristallines obtenues par A. de SENARMAT en partant d'une solution de nitrate de calcium et par EAKLE en partant d'une solution de chromate de calcium ne présentent en fait qu'une différence de facies. Le corps cristallise dans le système orthorhombique avec le rapport paramétrique.

$$a : b : c = 0,6465 : 1 : 0,2768$$

Ca(IO₃)₂ anhydre -

- GOSSNER (14) a obtenu les résultats suivants sur un monocristal de lautarite (état naturel de l'iodate de calcium) : système monoclinique,

$$\begin{aligned} \text{paramètres : } a &= 7,18 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ b &= 11,38 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ c &= 7,32 \overset{\circ}{\text{\AA}} \end{aligned}$$

$$\text{angles } \alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 106^\circ 22'.$$

L'unité structurale contient 4 molécules de Ca(IO₃)₂. Le groupe spatial est C_{2h}⁵ (en Schoenflies).

- Une indexation assez complète de 33 raies du diagramme de poudre Debye - Scherrer obtenu avec la lautarite est donnée par J.D. HANAWALT, H.W. RIM et L.K. FREVEL (15).

- La fiche ASTM (16) n°1 - 0386 résume toutes ces données. Il ne nous a cependant pas été possible de construire la maille car il nous faudrait les coordonnées des atomes indépendants du motif.

Ca₅(IO₆)₂ : paraperiodate de calcium.

Aucune donnée.

CaO : Les principaux renseignements sont consignés dans la fiche ASTM n° 4 - 0777. Il s'agit d'un réseau cubique type NaCl . S.G. O_H⁵. La longueur de l'arête de la maille est de 4,8105 Å.

La liste des "d" d'un diagramme de poudre Debye-Scherrer est donnée par J.D. HANAWALT (15) et ses collaborateurs.

VII - DISCUSSION DES DONNEES DE LA BIBLIOGRAPHIE ET ORIENTATION DES RECHERCHES

1 - Réactions de déshydratation

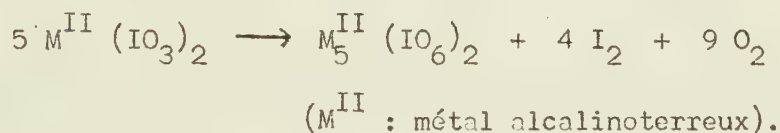
Si l'existence de l'hexahydrate et celle du monohydrate de l'iodate de calcium ne sont pas contestées, leur domaine de stabilité n'a pas été étudié de façon précise et systématique : la température n'est pas le seul facteur qui régit l'équilibre entre deux hydrates successifs et la vapeur d'eau ; il faut tenir également compte de la pression de vapeur d'eau sur le système. Comme le précise B. CLAUDEL (17), une étude complète des hydrates d'un sel suppose l'établissement du réseau de courbes $P_{H_2O} = f(T)$ délimitant les domaines de stabilité de chaque hydrate. C'est ce que nous avons été amenés à faire dans le cas des hydrates de l'iodate de calcium.

2 - Réactions de décomposition thermique

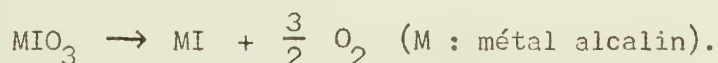
Les travaux réalisés jusqu'à ce jour sur cette question l'ont été dans des buts surtout qualitatifs (RAMMELSBERG (11)) et analytiques (DUVAL (10)).

Nous nous sommes proposés de déterminer les constantes thermodynamiques de l'iodate et du periodate de calcium pour vérifier, par le calcul, nos résultats expérimentaux sur la stabilité thermique de ces deux composés et notamment les valeurs des constantes d'équilibre.

Le comportement des iodates alcalins (lithium excepté) semble très différent de celui des iodates alcalinoterreux, puisque ceux-ci se décomposent en paraperiodate, iode et oxygène :



alors que ceux-là donnent, par action de la chaleur, surtout de l'iodure et de l'oxygène :



Notre but sera de voir d'où provient cette différence.

- (1) Gmelin Handbuch der Anorganische Chemie, Teil 28, Calcium - p. 629
 - (2) F. MYLJUS et R. FUNK - Ber 30 (1897) 1716
 - (3) A.E. HILL et S.F. BROWN J. Am. Soc. 53 (1931) p. 4316
 - (4) CORNEC et SPACK Bull. Soc. Chim. 4 - 49 (1931) p. 837
 - (5) E. MILLON, Ann. Chim. Phys. 9, (1843) p. 400
 - (6) A. DITTE, Ann. Chim. Phys. 21, (1890) p. 145
 - (7) J.M. KOLTHOFF et V.A. STENGER, J. Phys. Chem. 38 (1934) p. 639
 - (8) A. DE SCHULTEN, Bull.Soc. Min. 21 (1898) p. 144
 - (9) G. KILDE, Z. anor. allgem. Chem. 218 (1934) p. 113
 - (10) S. PELTIER et C. DUVAL, Anal. Chim. Acta, 1, (1947) p. 345
 - (11) RAMMELSBERG, Pogg. Ann. 44, (1838) p. 576
 - (12) N.P. ZHUK, J. Chim. Phys. (Russe) 28 - n°9 - (1954) p. 1696
 - (13) J. MELON, Bull. Soc. Franc. Minér. (1935) p. 343
 - (14) GOSSNER, Zeitchrift fur Kristallography, 96, (1937) p. 981
 - (15) J.D. HANAWALT, H.W. RINN, L.K. FREVEL, Ind. Engng. Chem. 10, n°9, p. 457
 - (16) Fiches A.S.T.M., Published by the American Society for testing materials - Baltimore (1952)
 - (17) B. CLAUDEL, Thèse, LYON (1962)
-

CHAPITRE II

PREPARATION DE L'IODATE DE CALCIUM TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PREPARATION DE L'IODATE DE CALCIUM

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - Techniques d'étude des phases :

- 1 - Analyse chimique,
- 2 - Analyse radiocristallographique.

B - Techniques de détection des phases :

- 1 - Analyse thermogravimétrique A.T.G.
- 2 - Analyse thermique différentielle A.T.D.

C - Calorimétrie :

- 1 - Isotherme,
- 2 - Adiabatique.

I - PREPARATION

Pour l'ensemble de ce travail, nous avons en général utilisé le produit fourni par la B.D.H. et libellé $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Après chauffage à 160°C , le solide obtenu correspond exactement à la formule $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

Pour l'étude de la déshydratation, le produit commercial hydraté n'a cependant pu être employé, car sa teneur en eau est nettement inférieure à celle correspondant à la formule $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Si on le laisse à l'air, il perd constamment du poids car il est efflorescent.

Il a donc fallu préparer de l'iodate de calcium hexahydraté par réaction, à température ambiante, de solutions aqueuses de nitrate de calcium (Merck) et d'acide iodique (Merck). Le produit obtenu est lavé à l'eau permutée jusqu'à élimination des ions NO_3^- et H^+ .

Malgré sa faible solubilité, nous avons pu en recristalliser à 25°C des quantités importantes afin de pouvoir comparer, à divers points de vue, le sel précipité et le sel cristallisé.

Les produits ont été conservés dans une enceinte où régnait une tension de vapeur d'eau suffisante pour éviter la déshydratation (Cf. Chapitre III).

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - Techniques d'étude des phases

1 - Analyse chimique

Dosage du calcium par l'acide éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A.)

L'iodate de calcium étant peu soluble, nous avons opéré avec des solutions de 50 à 150 mg de sel dans 250 ml d'eau distillée.

Le dosage s'effectue potentiométriquement (électrode de référence : calomel ; électrode indicatrice : mercure) sur 100 ml de solution à laquelle nous ajoutons 5 ml d'un milieu tampon ammoniacal et quelques gouttes du complexe mercure - EDTA pour avoir un saut de potentiel plus net.

Nous titrons avec l'E.D.T.A. $\frac{M}{100}$. Précision 1 %.

Dosage du calcium par l'ion oxalate

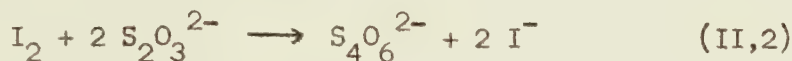
Le paraperiodate n'est soluble qu'en milieu acide et nous avons dû employer, pour doser le calcium qu'il contient, la méthode classique de précipitation par l'oxalate d'ammonium (1).

Dosage de l'ion iodate IO_3^-

En milieu acide, en présence d'un excès d'iodure alcalin, l'iode est libéré suivant l'équation



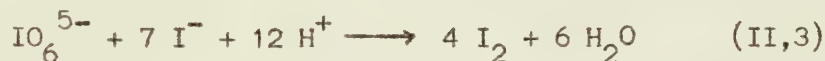
puis dosé par le thiosulfate



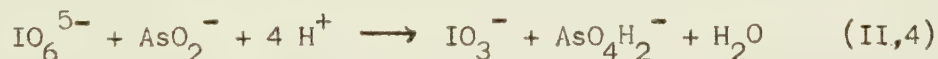
Dosage du mélange IO_3^- et IO_6^{5-}

- G. CHARLOT (2) propose la méthode suivante :

a) A une prise de la solution, on ajoute, en milieu acide, un excès d'ions I^- . Les ions IO_3^- réagissent suivant l'équation (II,1) et les ions IO_6^{5-} suivant :



b) A une autre prise, saturée par de l'hydrogénocarbonate de sodium afin d'avoir un milieu alcalin, on ajoute un excès connu d'ions arsenite ; dans ces conditions, seuls les ions IO_6^{5-} sont réduits suivant l'équation :



L'excès d'ions AsO_2^- est déterminé par une solution titrée d'iode.

Cette méthode n'est valable qu'à 5 % près. Il nous a semblé préférable d'utiliser la méthode de MALAPRADE (3) basée sur le fait que les periodates en milieu acide, oxydent la mannite alors que les iodates sont sans action.

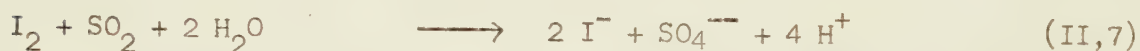
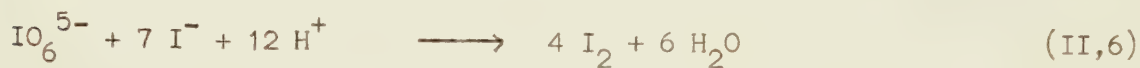
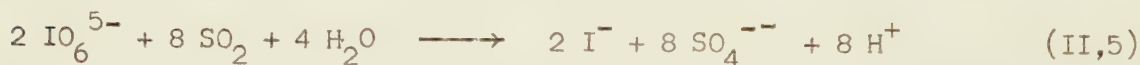
Nous pouvons donc doser le mélange acide des deux ions IO_3^- et IO_6^{5-} comme suit :

a) Avec un excès d'iodure, nous titrons d'abord le total suivant les réactions (II,1) et (II,3).

b) Nous réduisons ensuite l'acide periodique en acide iodique par la mannite (une molécule pour 4 d'acide periodique) et nous dosons l'iode libéré par la réaction (II,1):

Dosage de l'iode combiné sous forme d'ion paraperiodate
(en l'absence d'ion IO_3^-).

Nous réduisons IO_6^{5-} à l'état d'iodure par l'anhydride sulfureux, en milieu acide. Il se produit les réactions suivantes :



Nous précipitons AgI par addition d'une solution de $\text{AgNO}_3 \frac{\text{N}}{100}$. Après filtration et dessiccation à l'étuve à 110°C , nous pesons le précipité obtenu.

Détection des traces de periodate

Les ions Mn^{2+} sont transformés en ions MnO_4^- en milieu acide à chaud (4). L'introduction d'acide phosphorique stabilise la valence 7 du manganèse.

Dosage de l'eau :

Nous avons déterminé la teneur en eau par chauffage à 200°C jusqu'à masse constante.

Il aurait été intéressant d'employer la méthode de K. FISCHER, J. MITCHELL et D.M. SMITH (5), mais la faible solubilité du produit dans le méthanol rendait ses résultats douteux.

2 - Analyse radiocristallographique

Nous avons exclusivement employé la méthode de DEBYE-SCHERRER (diagrammes de poudres). L'appareil utilisé était un Philips Type P.W. 1009/30 muni d'un stabilisateur P.W. 1040 et nous disposions d'une chambre de 360 mm de circonférence (anticathode de cuivre - filtre Ni).

Les méthodes d'exposition et de dépouillement du cliché sont décrites dans les techniques de la radiocristallographie. Nos échantillons ont toujours été exposés dans des capillaires en verre de LINDEMANN, ce qui a pour effet de ne provoquer ni halo ni raie parasite.

B - TECHNIQUES DE DETECTION DES PHASES

1 - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (A.T.G.)

Nous avons opéré soit en chauffage rapide - 2 à 10°C par minute - avec pesée continue à la thermobalance, soit en chauffage lent de 5°C par jour avec pesée discontinue à la balance mono-plateau METTLER.

Utilisation de la thermobalance UGINE-EYRAUD - Modèle B.60 :

L'alimentation du four est réglée par un "Variac" lui-même soumis à l'action d'un système de programmation et régulation P.I.D. fourni par les Etablissements BERTIN.

Le couple de régulation est placé à l'extérieur du tube laboratoire et le couple de prise de température trempe dans l'échantillon analysé, comme le préconise R. GOTON (6). La différence de température entre ces deux couples peut être parfois de 10°C et elle n'est gênante qu'en début de chauffage. On arrive en effet très rapidement à un régime linéaire de montée de température et seule importe alors la température de l'échantillon. Pour la connaître avec précision, il suffit d'étalonner régulièrement le thermocouple chromel-alumel (repères thermométriques utilisés : température d'ébullition de l'eau - point de fusion de l'éc-tain, 232°C - point de fusion du zinc, 419°C - point de fusion de NaCl, 801°C).

Pour limiter les effets de diffusion thermique dans le produit, nous avons travaillé sur des échantillons de 100 à 300 mg, placés dans des nacelles cylindriques en quartz de 10 mm de diamètre extérieur et de 15 mm de hauteur.

L'enregistrement des variations de poids et de température était assuré par un potentiomètre enregistreur "ELNIK" à six directions.

Nous avons relié l'enceinte de la thermobalance à une installation à vide pour pouvoir opérer sous courant d'un gaz déterminé ou sous vide poussé (10^{-5} mm/Hg).

2 - Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

L'appareil classique déjà souvent décrit (7), nous a servi pour des expériences de dégrossissage.

Cette technique a surtout été utilisée en même temps que la thermogravimétrie, grâce au dispositif mis au point par R. GOTON (6). Leurs résultats se recoupent et souvent, s'expliquent : à une variation de poids correspond très généralement une réaction chimique, donc un effet thermique.

A un seul accident dans l'enregistrement du poids peuvent correspondre plusieurs pics d'A.T.D., signes de réactions multiples ainsi que l'a souligné B. CLAUDEL (8) dans sa thèse.

C - CALORIMETRIE

1 - Calorimétrie isotherme

1°) Principe : Pour la détermination des chaleurs de réaction aux températures autres que la température ambiante et pour la mesure des chaleurs spécifiques de l'iodate et du paraperiodate de calcium, nous avons utilisé le dispositif d'analyse enthalpique différentielle mis au point par L. EYRAUD et M. RICHARD (9) réalisé en alumine frittée et comportant une pile constituée par des thermocouples (platine - platine Rhodié) en série. La valeur de la force électromotrice qui traverse les thermocouples est enregistrée en fonction du temps et l'aire de la courbe ainsi obtenue est proportionnelle à l'énergie mise en jeu. La cellule de mesure est placée sur l'axe de symétrie du bloc calorimétrique et de l'enceinte chauffante.

Selon M. RICHARD (9) : "dans ces conditions on s'affranchit des fluctuations dues à la non-isothermie instantanée de l'ensemble calorimétrique". Ceci est d'un grand intérêt quand on opère à des vitesses de montée en température supérieures à 10°/h, sinon : on observerait des perturbations telles que des fluctuations aléatoires du zéro et une dérive permanente du zéro en fonction de la température.

2°) Description de l'appareil et des accessoires : l'ensemble du calorimètre (figure 1) comprend donc, du centre à la périphérie :

Calorimètre Isotherme

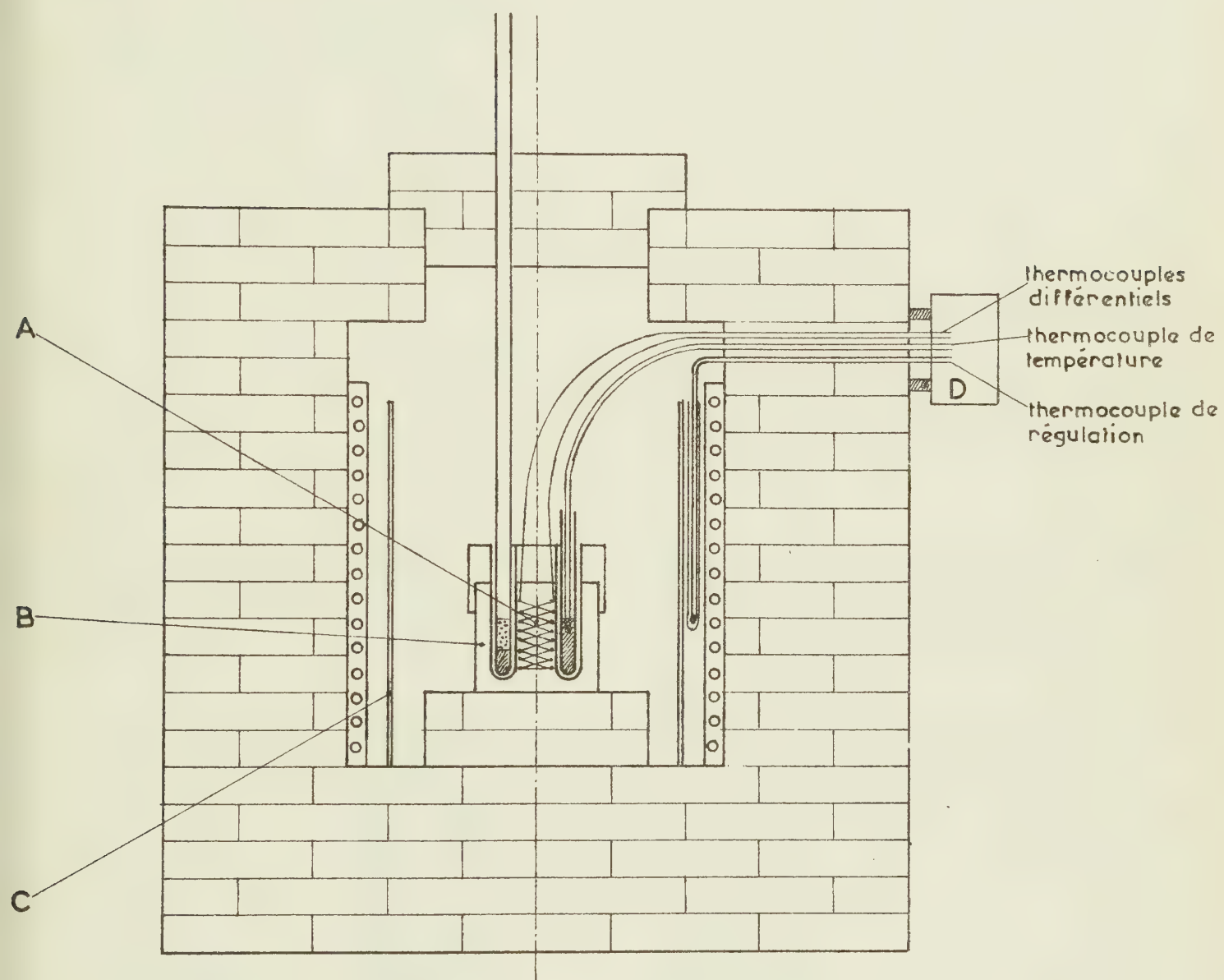


Figure 1

Cellule de mesure

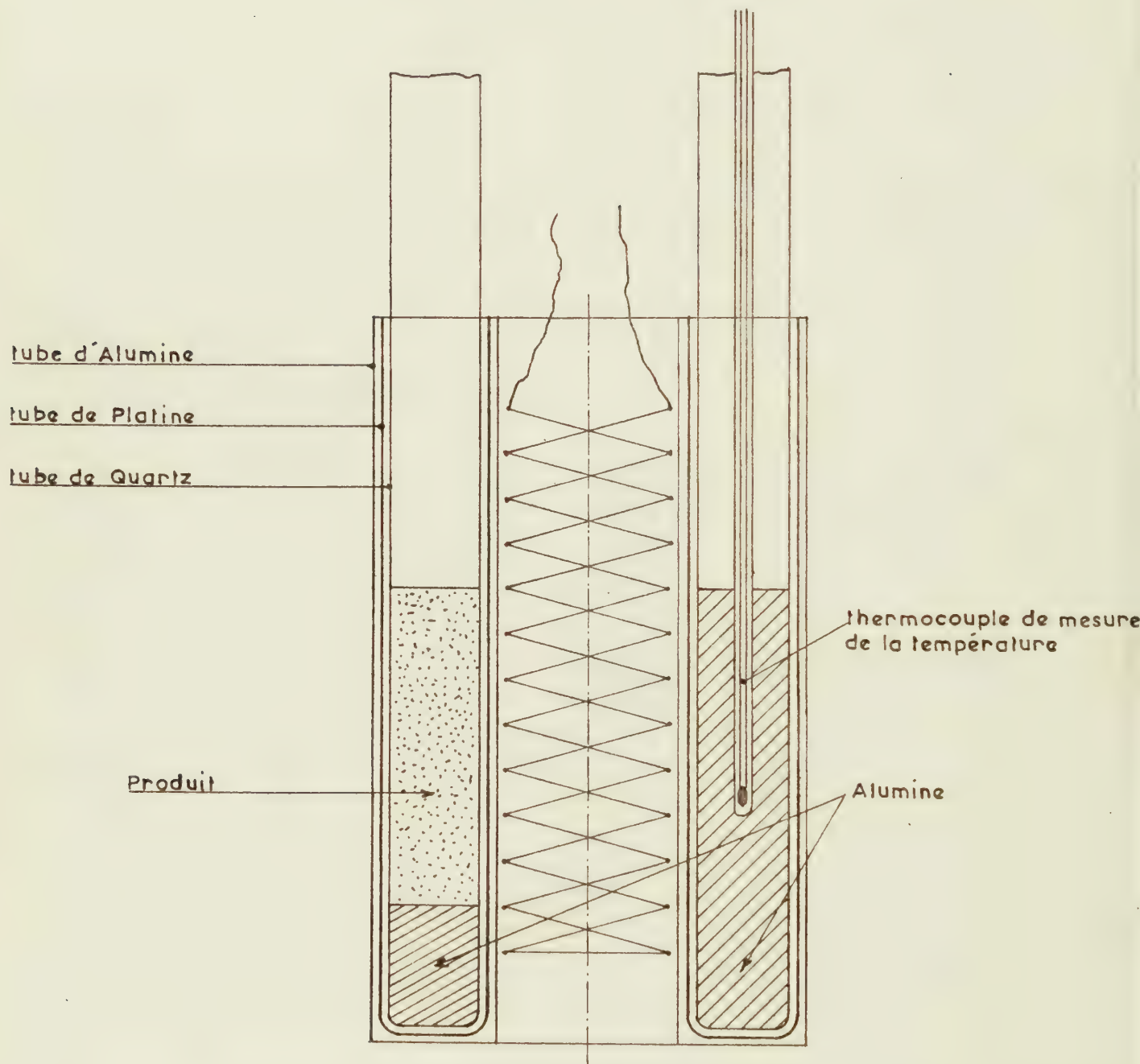


Figure 2

- la cellule de mesure A comportant au centre la pile thermoélectrique et disposés symétriquement au contact de cette pile deux tubes en alumine (figure 2) qui recevant, l'un le produit à étudier, l'autre un solide thermiquement inerte (alumine).

- un bloc cylindrique B en Nickral qui peut supporter une température de 900°C sans oxydation importante et qui reçoit en son centre la cellule de mesure et les deux tubes réactionnels.

- un écran C qui a un double rôle :

- . placé entre le bloc de nickral et la résistance chauffante, il homogénéise la température,
- . relié au châssis du four, il se comporte en écran électrostatique.

- un four "BAUDASSE" (type $M_{12} P_3$, puissance 3,5 kw), alimenté par un variac soumis à l'action d'un système de programmation et régulation P.I.D. permettant soit des montées linéaires de 9° à 120°/h, soit en chauffage isotherme une **cons-**
tance de température à $\pm 0,2^\circ$.

- une boîte de jonction latérale D permettant le raccordement des fils de sortie (thermocouple de régulation, thermocouple de prise de température, thermocouples différentiels de la cellule détectrice) aux différents appareils de mesure.

- un enregistreur potentiométrique SEFRAM (type Graphirac B.G.V.A.T.) pour l'enregistrement de la f.e.m. et un intégrateur associé à l'enregistreur. Pour la mesure des chaleurs de réaction, nous avons toujours travaillé sur la sensibilité 0 25 mV. La valeur de la température dans le bloc de mesure est donnée par un couple Platine - Platine Rhodié à 10 %.

Remarque : A l'intérieur de chacun des deux tubes en alumine accolés à la pile thermoélectrique, nous avons placé un tube en platine de 30/100 de mm d'épaisseur (figure 2). Son rôle est d'assurer un meilleur contact thermique entre le tube laboratoire et la cellule de mesure, puisque les valeurs du coefficient de dilatation et de la conductibilité thermique du platine sont toutes deux élevées.

3°) Mesure des chaleurs de réactions :

a) Etalonnage : Il est effectué par effet Joule grâce à une résistance placée au centre du tube laboratoire. Cette résistance est réalisée en bobinant du fil de platine de 5/100 de mm sur un capillaire à deux canaux en alumine Al₂O₃ (DEGUSSA) de 2 mm de diamètre.

Les fils de connexion passent dans les canaux du capillaire et sont en platine de 30/100 de mm.

Leur résistance, vis à vis du fil de 5/100, est tout à fait négligeable (1/1000). Le bobinage de la résistance s'étend sur 50 mm, ce qui permet de le centrer à l'intérieur de la cellule haute de 80 mm. (M. RICHARD (9)).

La mesure de l'intensité et du voltage aux bornes de cette résistance, à l'aide de contrôleurs "METRIX" permet le calcul de l'énergie produite par effet Joule, puisque le temps t est connu avec précision, grâce à un chronomètre :

$$Q = \frac{U^2}{R} t$$

La précision est de l'ordre de 5 %.

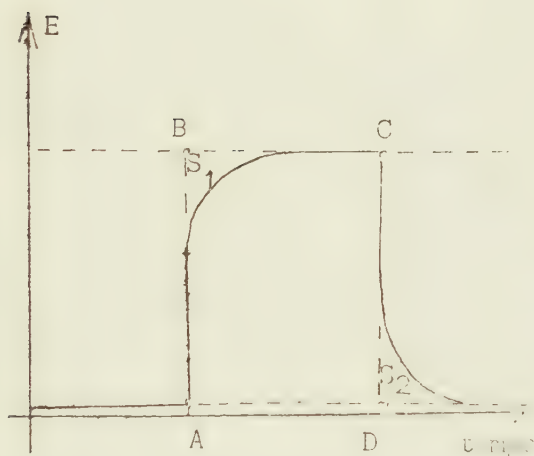


Figure 3

Les énergies enregistrées dans les expériences préliminaires étant importantes, nous avons fait un étalonnage de la cellule. La courbe obtenue a été représentée sur la figure 3. Nous voyons que les surfaces S_1 et S_2 sont rigoureusement égales et correspondent, soit à l'énergie nécessaire pour atteindre le régime permanent, soit à l'énergie restituée par la cellule quand le chauffage cesse. L'énergie envoyée est donc proportionnelle à la surface du rectangle A B C D.

Il convient ensuite de vérifier, à l'aide de chaleurs de réactions connues, la validité de cet étalonnage. Nous avons constaté une erreur systématique due à la trop grande longueur de la résistance utilisée.

Nous avons alors fait appel à une "sonde résistante docteur-type 2601", fabriquée par les Etablissements de la Technique Electronique et pouvant supporter une température de 900°C. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I et sur la figure 4.

ETALONNAGE DE LA CELLULE

Température	Q (calories)	S (cm ²)	Q / S
40°C	63,5	38,5	1,65
68°C	79,6	49,5	1,608
100°C	97,0	62,1	1,56
152°C	83,0	53,5	1,55
152°C	218,2	140,8	1,55
375°C	150,2	87,3	1,72
580°C	34,2	17,5	1,96
580°C	124,0	63,3	1,96
850°C	108,0	47,4	2,27
850°C	87,6	38,9	2,25

TABLEAU I

Nous verrons (chapitre V) qu'ils nous permettent une bonne vérification des chaleurs de déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté et de dissociation du carbonate de cadmium, donc que notre seconde méthode d'étalonnage est correcte. Nous remarquons que le rapport Q/S est constant pour deux mesures successives à la même température (par exemple à 152°C ou à 580°C).

b) Introduction du produit à étudier dans le tube laboratoire

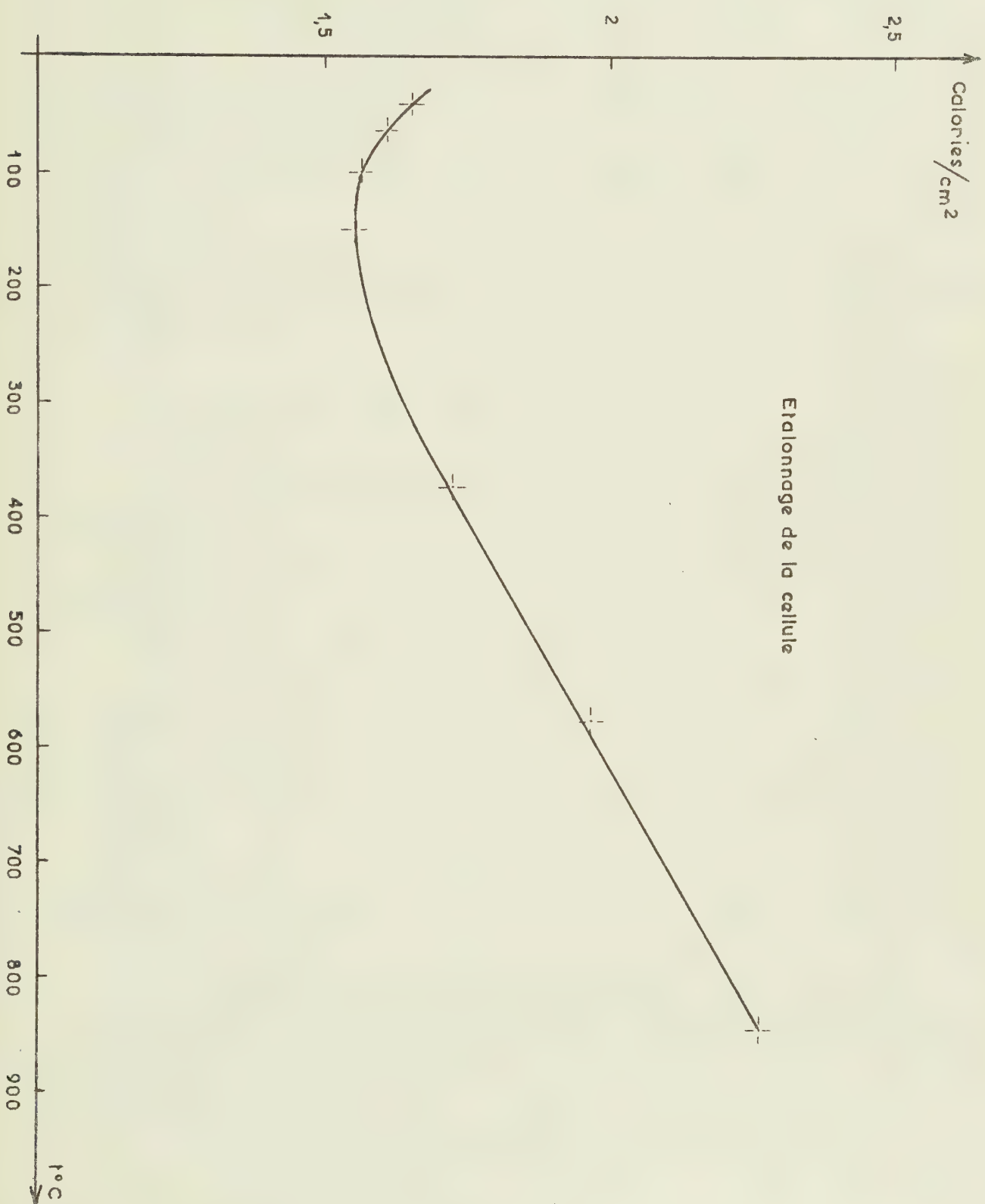
Ce dernier est un tube en quartz de 10 mm de diamètre extérieur et de 420 mm de long, fermé à une extrémité. Le fond est rempli, sur 15 mm, d'un matériau thermiquement inerte (brique pilée ou alumine calcinée tout simplement) parce qu'il n'y a pas de thermocouples différentiels sur les dix derniers millimètres du support de la pile (figure 2). Le produit est introduit au-dessus de ce matériau, sur une hauteur de 30 à 40 mm. Si nous mettons trop de produit (sur 60 mm par exemple), il y aurait une perte de calories par le haut de la cellule. De plus, les conditions de l'étalonnage sont mieux reproduites puisque la résistance chauffante mesure 2,5 cm.

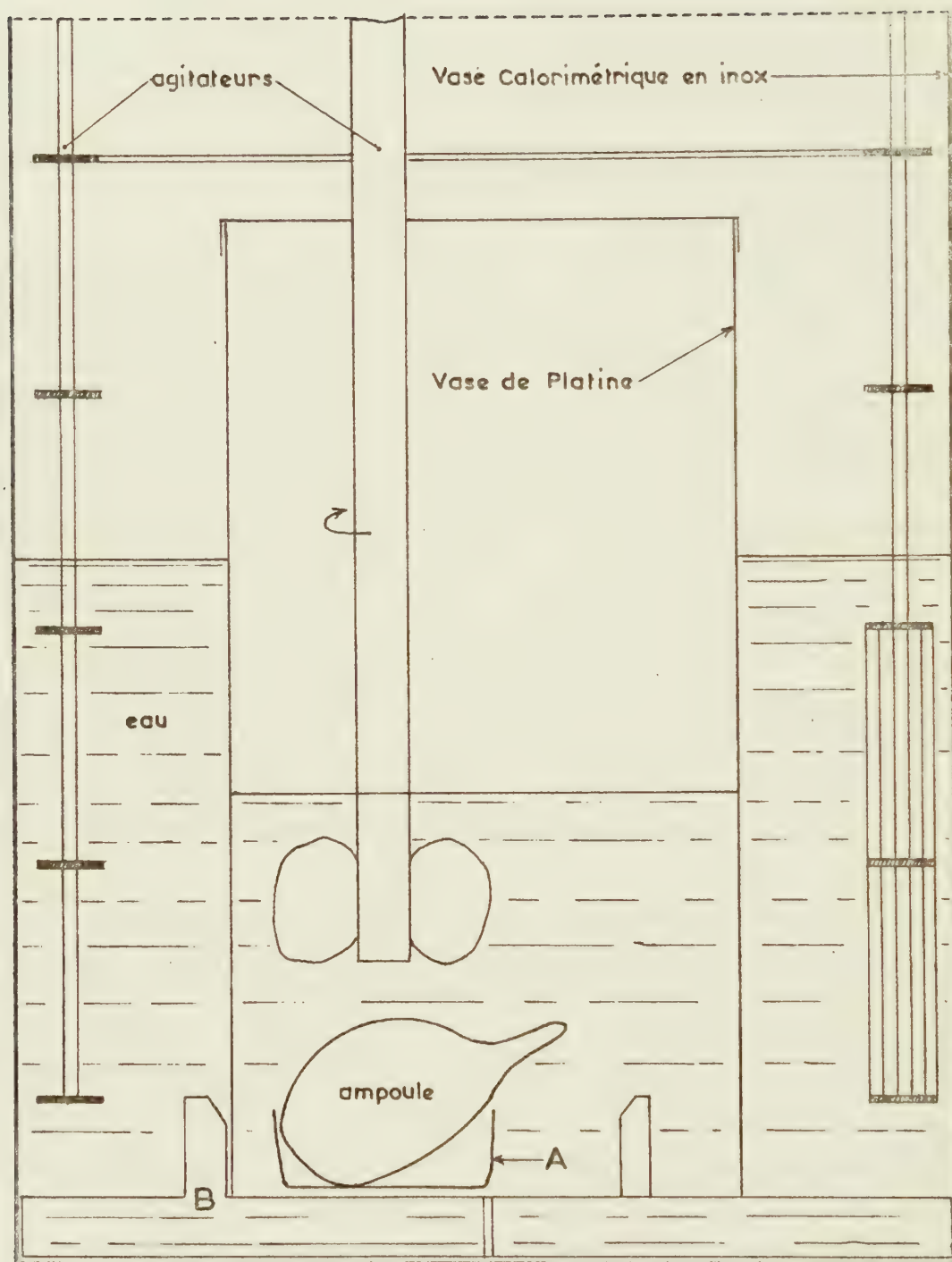
c) Evacuation des gaz formés ($H_2O - CO_2 - I_2$) : elle s'est faite par un tube de 6 mm de diamètre, relié à une trompe à eau et introduit, sur une longueur de 50 mm, au sommet du tube laboratoire : cette façon de procéder n'a eu aucune influence sur la surface enregistrée (la ligne de zéro ne varie pas, qu'il y ait ou non aspiration) et n'a provoqué aucune dépression dans le tube laboratoire.

d) Conduite des expériences : nos expériences ont été conduites de deux façons différentes, en régime isotherme d'une part, en montée linéaire d'autre par

- Régime isotherme : Ce régime a l'avantage de permettre des essais plus rapides mais qui entraînent une incertitude sur le tracé du début de la courbe. En effet, lorsque nous introduisons le tube laboratoire dans l'appareil maintenu à une température élevée, la cellule de mesure enregistre un choc thermique très important qui est prépondérant pendant les cinq premières minutes de l'enregistrement. Pour que ceci ne soit pas gênant, il suffit d'opérer à une température où la vitesse de la réaction ne soit ni trop grande ni trop faible.

Figure 4





échelle 1

Figure 5

Dans ces conditions, une expérience témoin effectuée avec une quantité d'alumine calcinée dont la capacité calorifique est sensiblement égale à celle du produit étudié, indique clairement la surface à retrancher lors de la réaction étudiée (environ 2 cm^2 sur un minimum de 25 cm^2).

- Montée linéaire de température : la vitesse la plus employée a été de $9^\circ/\text{h}$ (c'est la vitesse minimale accessible avec notre appareillage). Nous avons en effet intérêt à ce qu'à un instant donné, le déséquilibre thermique soit le plus faible possible.

L'étalonnage de la cellule reste valable : pour les réactions s'étalant sur plusieurs dizaines de degrés, nous prenons la température moyenne pour connaître la valeur du rapport Q/S.

4°) Mesure des chaleurs spécifiques

a) Principe de la méthode balistique : le calorimètre étant maintenu à une température constante T, nous laissons tomber une nacelle de platine contenant de l'iodate ou du periodate de calcium à la température de 298°K . L'aire de la courbe obtenue est proportionnelle à l'énergie nécessaire pour faire passer la nacelle et son contenu de 298°K à la température T.

b) Etalonnage : pour étalonner le calorimètre, nous laissons tomber dans celui-ci un poids déterminé m de platine.
Les chaleurs spécifiques du platine étant bien connues, nous en déduisons l'énergie mise en jeu, énergie correspondant à l'aire de la courbe obtenue.

2 - CALORIMETRIE ADIABATIQUE

1°) Principe de la manipulation :

A température ambiante (25°C), le calorimètre PROLABO 4170 type Recherches décrit dans les "Techniques de l'Ingénieur" (10), est d'un emploi simple et pratique. Toutefois, la bombe normalement prévue pour cet appareil a été remplacée par un vase en platine dans lequel plonge un agitateur (figure 5).

Nous pesons 1000 g d'eau distillée dans le récipient calorimétrique. Dans le vase en platine nous plaçons, sur la capsule de calage A une ampoule de verre fin contenant le réactif et nous versons 250 ml du liquide qui doit réagir avec le contenu de l'ampoule. Le vase est alors introduit sur le trépied de centrage B dans le récipient calorimétrique. Nous adaptons alors les différents agitateurs et couvercles. La température de l'enceinte adiabatique est réglée à une valeur sensiblement égale à la température initiale de début de réaction. Nous agitons, tout en notant la température de 5 min en 5 min pendant 30 minutes. A l'aide de l'agitateur central, nous brisons l'ampoule : la température s'élève rapidement et nous la notons toutes les 30 secondes pendant 5 minutes. Nous continuons les relevés de température pendant 30 minutes, au moins toutes les 5 minutes. La courbe $T^{\circ}\text{C} = f(t)$ a sensiblement l'allure suivante (figure 6) :

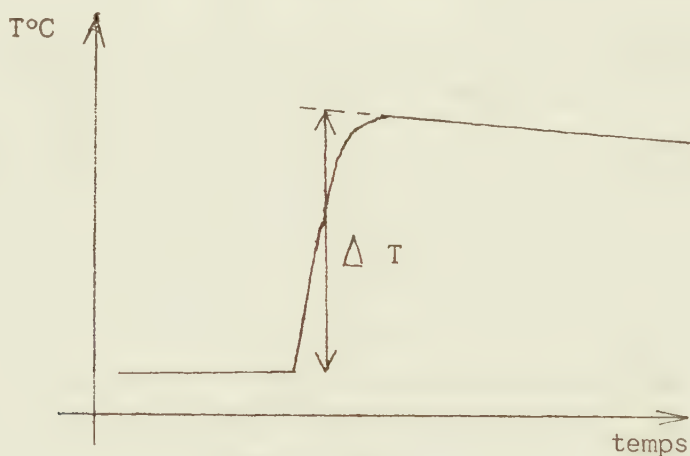


Figure 6

Elle permet de connaître, avec précision, la variation réelle de température due à la réaction étudiée.

2°) Détermination de la valeur en eau du calorimètre

La chaleur de dilution de l'acide sulfurique est connue avec beaucoup de précision. Nous pouvons, en utilisant cette donnée, nous placer dans des conditions de travail très voisines de celles qui sont nécessaires pour la détermination de la chaleur de précipitation des iodates alcalino-terreux hydratés.

Manipulation : Nous procédons de la même façon que précédemment (1°) :

- contenu de l'ampoule : quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré R.P.
- liquide du récipient calorimétrique : 250 ml d'eau distillée.

Après l'expérience calorimétrique au cours de laquelle nous observons une variation de température ΔT , nous récupérons l'acide sulfurique dilué, nous lavons tous les accessoires et nous complétons à 500 ml. Après dosage de la quantité totale d'acide, nous en déduisons la concentration finale et la chaleur de dilution ΔH mise en jeu au cours de l'essai. Le rapport $\Delta H \times \frac{N}{\Delta T}$ nous donne la capacité calorifique de l'appareil (N étant le nombre de moles d'acide sulfurique)

$$Q = - \frac{\Delta H \times N}{\Delta T}$$

Essai	ΔT en degrés	Nb de moles	ΔH départ	ΔH arrivée	ΔH essai	Valeur en eau
1	1,31	0,1305	194,512	211,60	- 17,09	1700
2	1,31	0,1304	194,512	211,60	- 17,09	1700
4	0,47	0,0475	194,512	212,00	- 14,49	1765
5	0,245	0,0246	194,512	212,25	- 17,74	1780

Valeur moyenne : $Q = - 1736 \text{ cal.}$

- (1) G. CHARLOT, Méthode de la Chimie Analytique,
Analyse Quantitative Minérale,
4e édition, Masson et Cie, PARIS (1961) p. 650
- (2) G. CHARLOT, idem p. 699
- (3) MALAPRADE, Ann. Chim., 20, (1929), 11 p. 248
- (4) JEAN, Annal. Chim. Acta (1950) p. 360
- (5) K. FISCHER, J. MITCHELL et D.M. SMITH, Aquametry Interscience Pub.
New-York (1948)
- (6) R. GOTON, Thèse, LYON (1955)
- (7) R. BACHELARD, Thèse, LYON (1959)
- (8) B. CLAUDEL, Thèse, LYON (1962)
- (9) L. EYRAUD, J.L. PETIT et L. SICARD, C.R. 252, (1961) p. 1740
et M. RICHARD Thèse LYON (1963).
- (10) HELLER, Techniques de l'Ingénieur, Mesures et Analyses - P 820 - 2.

CHAPITRE III

DESHYDRATATION DE L'IODATE DE CALCIUM HEXAHYDRATE

- I - OBSERVATIONS PRELIMINAIRES
- II - ETUDE DE LA DESHYDRATATION PAR L'EMPLOI SIMULTANE
DE L'A.T.G. ET DE L'A.T.D.
- III - DOMAINES DE STABILITE DES HYDRATES.

I - OBSERVATIONS PRELIMINAIRES

1) Si nous laissons le produit hexahydraté dans l'atmosphère ambiante du laboratoire, nous constatons qu'il perd régulièrement du poids, en 10 jours environ 1 % du poids initial .

Si nous prenons le soin de le mettre dans un dessiccateur avec un desséchant tel l'anhydride phosphorique, la perte de poids est plus importante (3 % en 10 jours). Nous en concluons que le produit est efflorescent : nous l'avons donc conservé dans une enceinte à 20°C, contenant en permanence un récipient avec de l'eau (la pression partielle de vapeur d'eau étant alors égale à 17,35 mm de mercure).

Dans ces conditions, le poids du produit reste constant et sa composition demeure celle de l'hexahydrate.

Nous pouvons donc affirmer que la pression d'équilibre du système hexahydrate, monohydrate, vapeur d'eau, est inférieure à 17,35 mm de mercure.

2) Nous avons alors examiné au microscope polarisant à platine chauffante quelques cristaux non broyés d'hexahydrate (montée linéaire de température de 5° minute):

- à 25°C, nous avons de beaux cristaux en bâtonnets ;
- dès 100°C, le corps doit changer sa forme cristalline, car à cette température, ses couleurs brillantes sont passablement atténuées ;
- à 120°C, il semble ne plus y avoir de cristallinité (tout est sombre).

3) L'analyse thermique différentielle (A.T.D.), enfin, en montée linéaire de température de 10°C minute, nous a donné trois pics entre 25°C et 200°C (figure 7), dont deux très importants à 95°C et à 147°C.

Le premier (95°C) semble coïncider avec l'observation microscopique, le second (147°C) apparaît à une température un peu supérieure à celle où nous l'avons plus de cristallinité apparente.

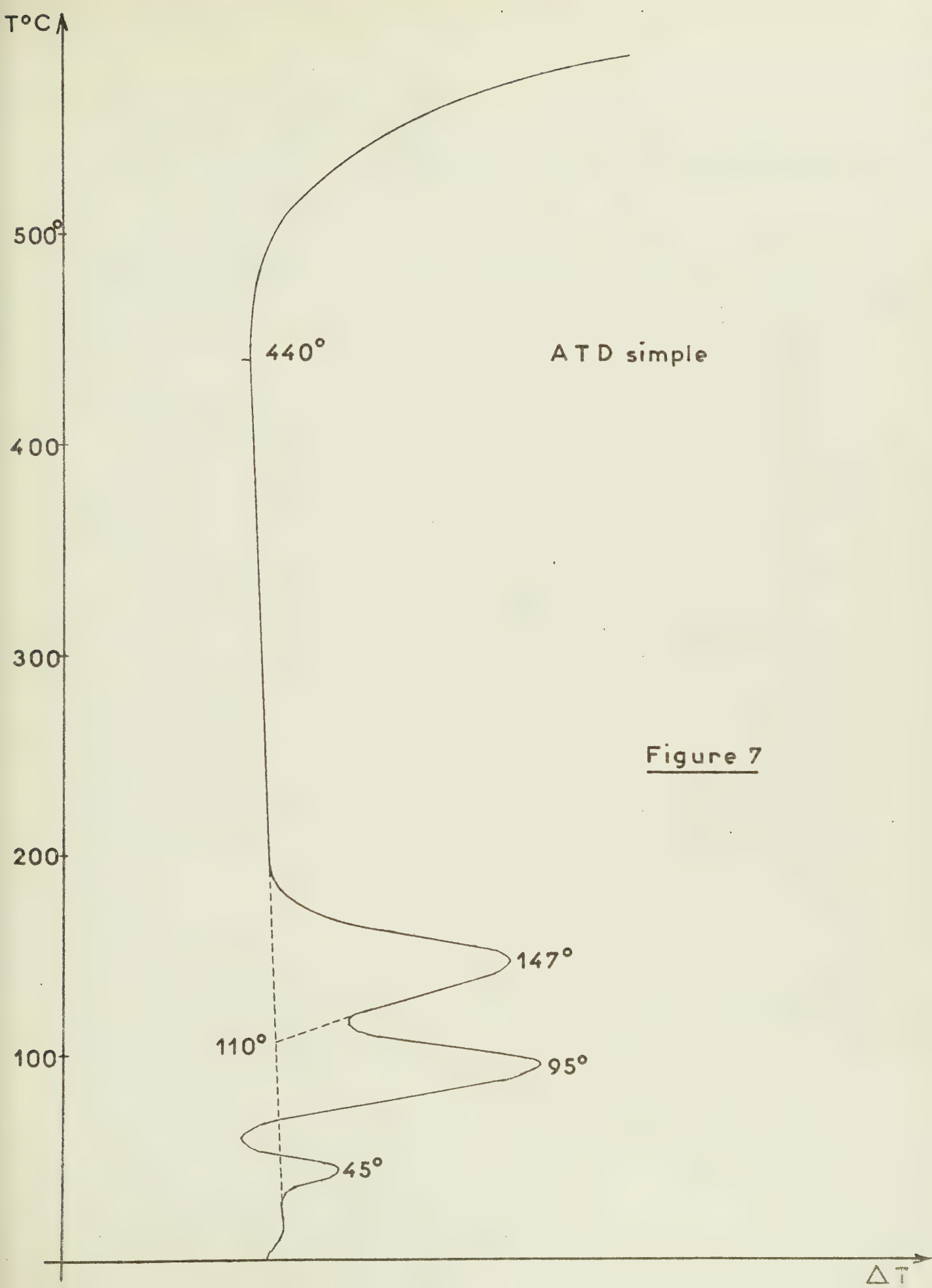
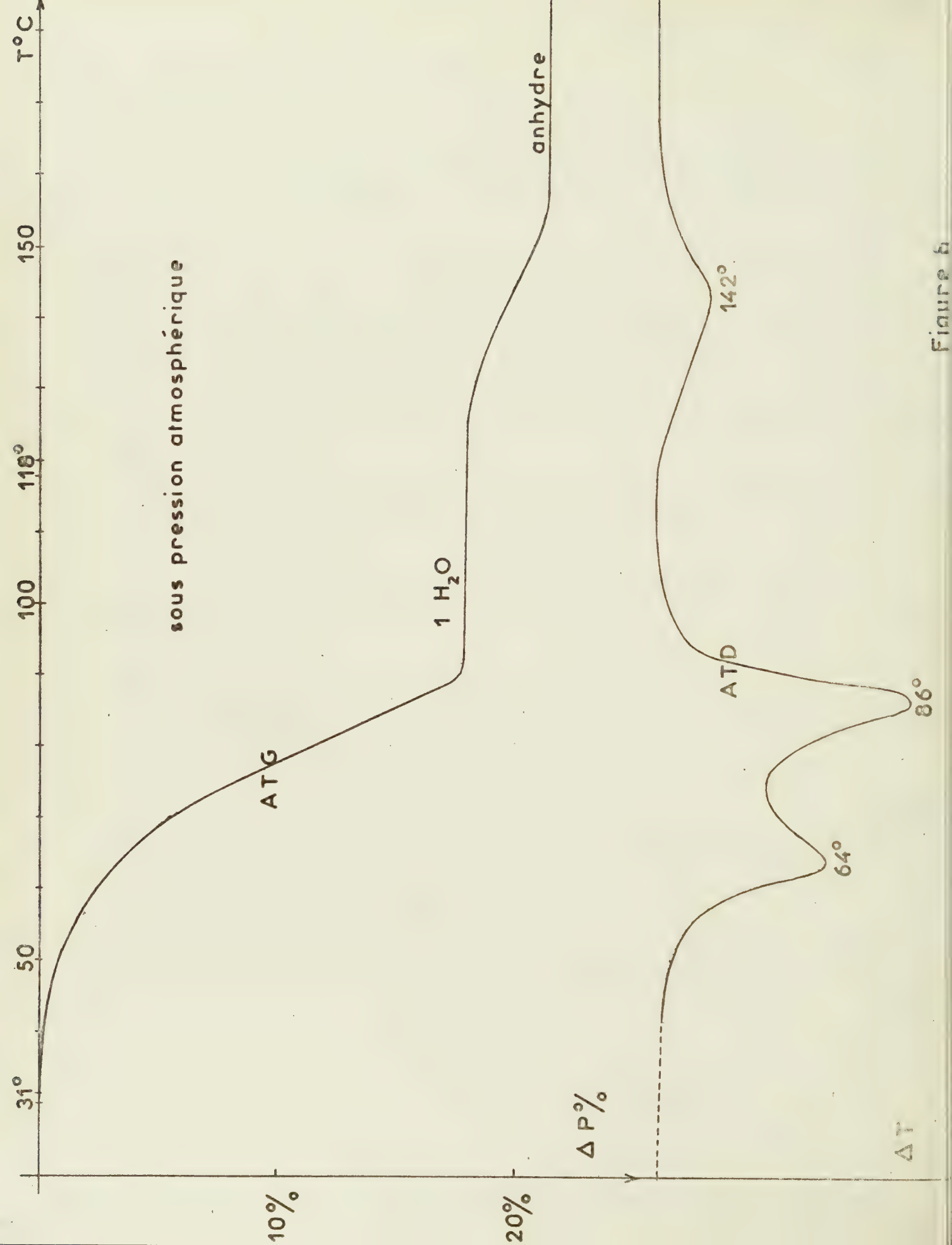


Figure 7



II - ETUDE DE LA DESHYDRATATION -

par l'emploi simultané de l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) et de l'A.T.D.

A - A l'air

L'appareillage a été décrit au chapitre précédent. Les courbes de la figure 8 ont été obtenues au cours de la même thermolyse effectuée en montée linéaire de 3°C/mn, la pression partielle de vapeur d'eau dans la pièce étant alors de 4,5 mm de mercure.

Sur la courbe d' A.T.G., nous remarquons que :

- la déshydratation de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ commence à 31 °C,
- il se produit un palier parfaitement rectiligne entre 90°C (valeur moyenne) et 118°C, ce palier correspondant au domaine de stabilité du monohydrate, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

- la déshydratation est totale à 160°C (valeur moyenne) ; à cette température, nous obtenons l'iodate anhydre $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

L'A.T.D. recoupe partiellement cette analyse : la correspondance des pics avec le début et la fin des paliers d' A.T.G. est conforme aux vues de B. CLAUDEL (1), du moins pour ceux dont les maxima sont à 86°C et à 142°C. Mais que dire du pic dont la maximum est à 64°C et que nous avons retrouvé sur tous nos enregistrements ? Il ne correspond à aucun point d'inflexion, ni changement de pente prononcé sur la courbe d'A.T.G. Indique-t-il la présence d'un autre hydrate intermédiaire encore non signalé, un changement de structure ou un simple départ d'eau chimisorbée ?

- Vérification analytique du mécanisme proposé :

Il nous faut vérifier que les formules des différentes phases, introduites jusqu'ici sans autre justification que les pertes de poids correspondantes, sont bien en accord avec leur composition chimique.

a) Produit obtenu après chauffage à 90°C : $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$

	Ca^{2+}	IO_3^-	H_2O
% calculé	9,82	85,75	4,41
% trouvé	9,31	85,60	4,25

b) Produit obtenu après chauffage à 160°C : $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$

	Ca^{2+}	IO_3^-	H_2O
% calculé	10,28	89,72	0
% trouvé	10,55	88,70	0

Les dosages confirment donc de manière satisfaisante la composition des deux produits de déshydratation de l'hexahydrate dont la formation avait été décelée par A.T.G.

Cependant, pour mettre éventuellement en évidence une phase intermédiaire correspondant au premier pic d'A.T.D., nous avons fait varier les conditions expérimentales.

B - Sous courant d'azote sec

Dans ce cas, nous avons fait monter la température de façon linéaire, de 1,5°/mn. Nous enregistrons deux courbes (figure 9) dont les allures sont très voisines de celles obtenues en opérant dans l'air à la même pression. Seules les valeurs des températures concernant la déshydratation du monohydrate varient de façon sensible ; mais ceci n'est pas très surprenant car nous avons observé parfois de pareils écarts. Nous remarquons deux cassures correspondant sensiblement aux deux premiers pics d'A.T.D.

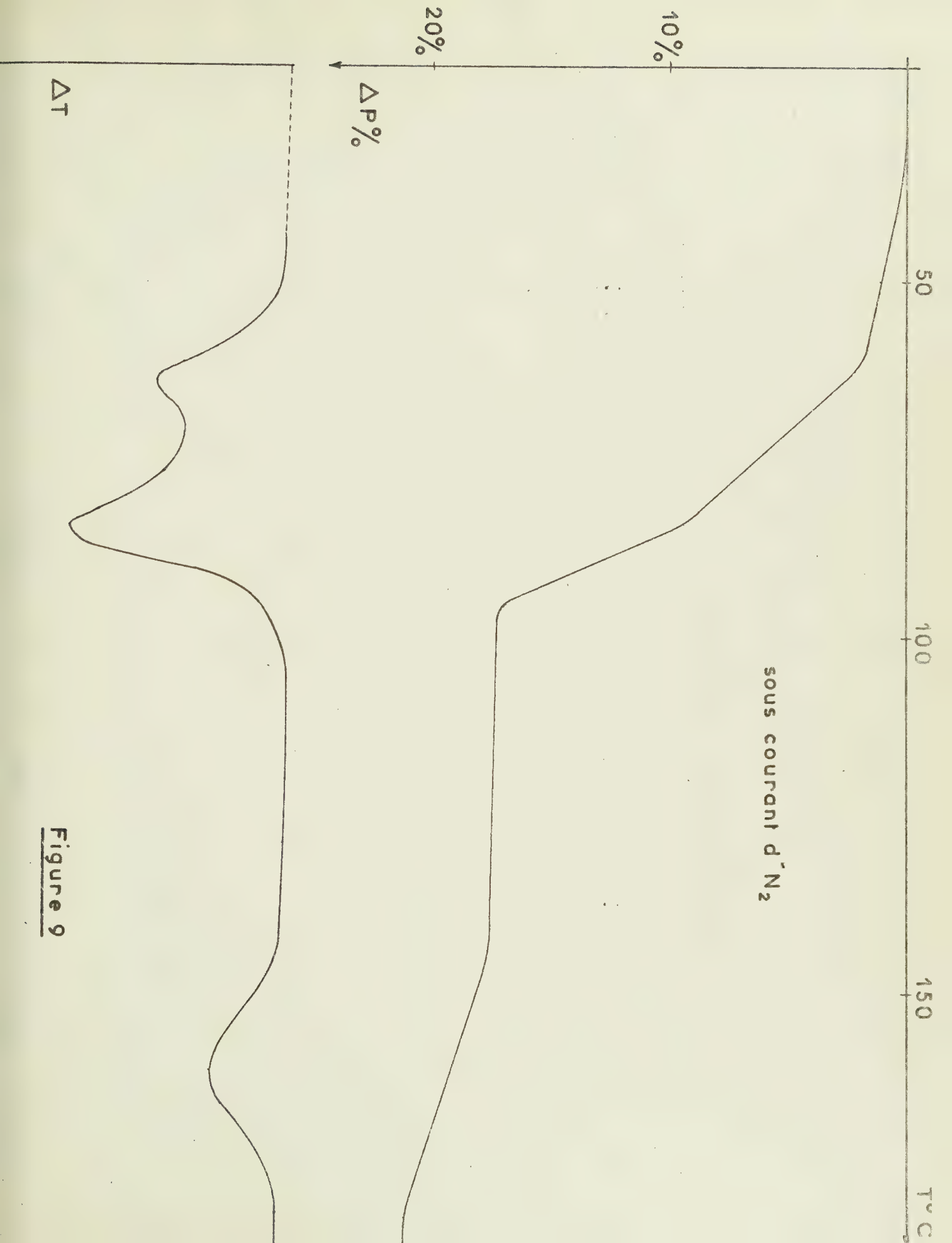


Figure 9

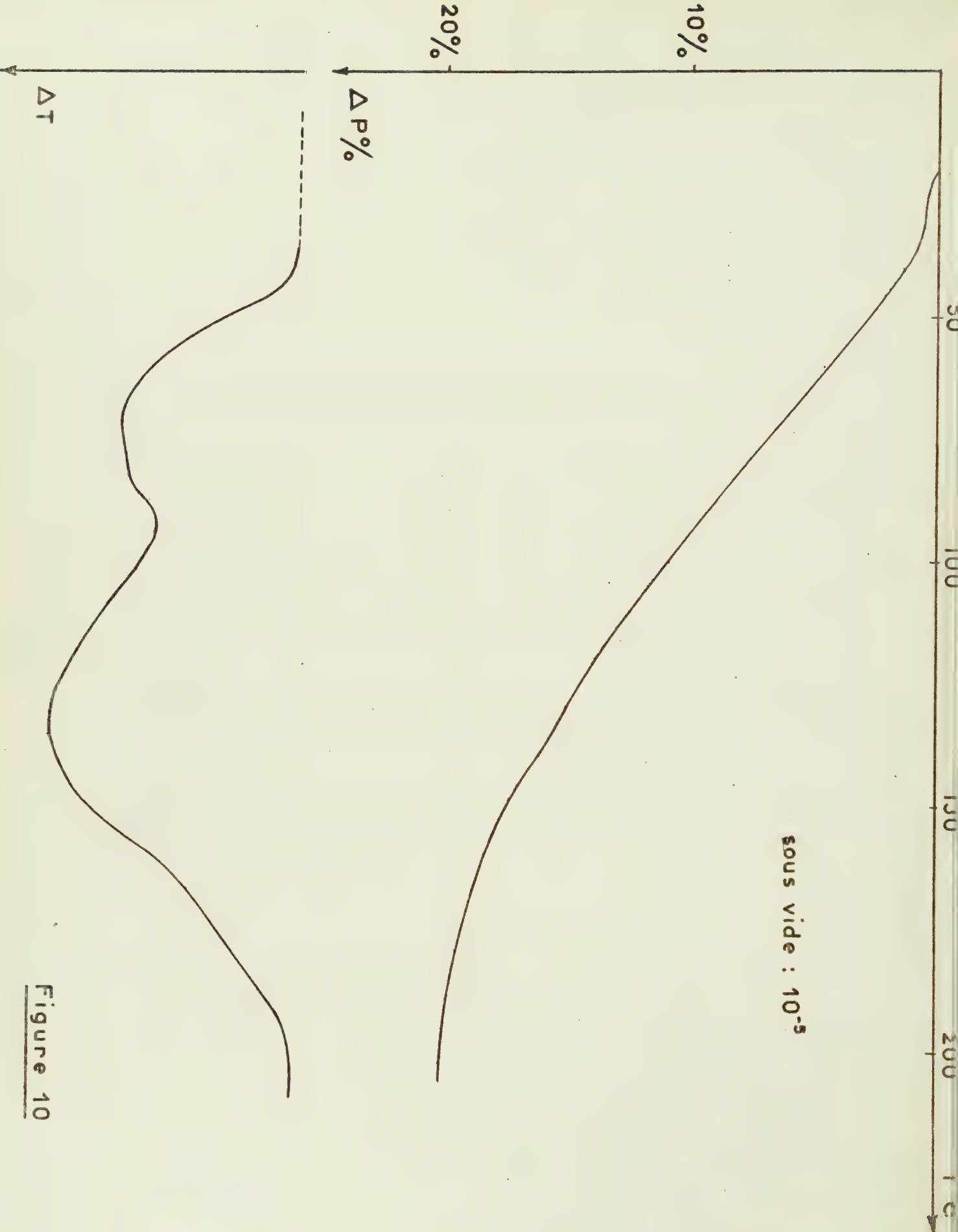


Figure 10

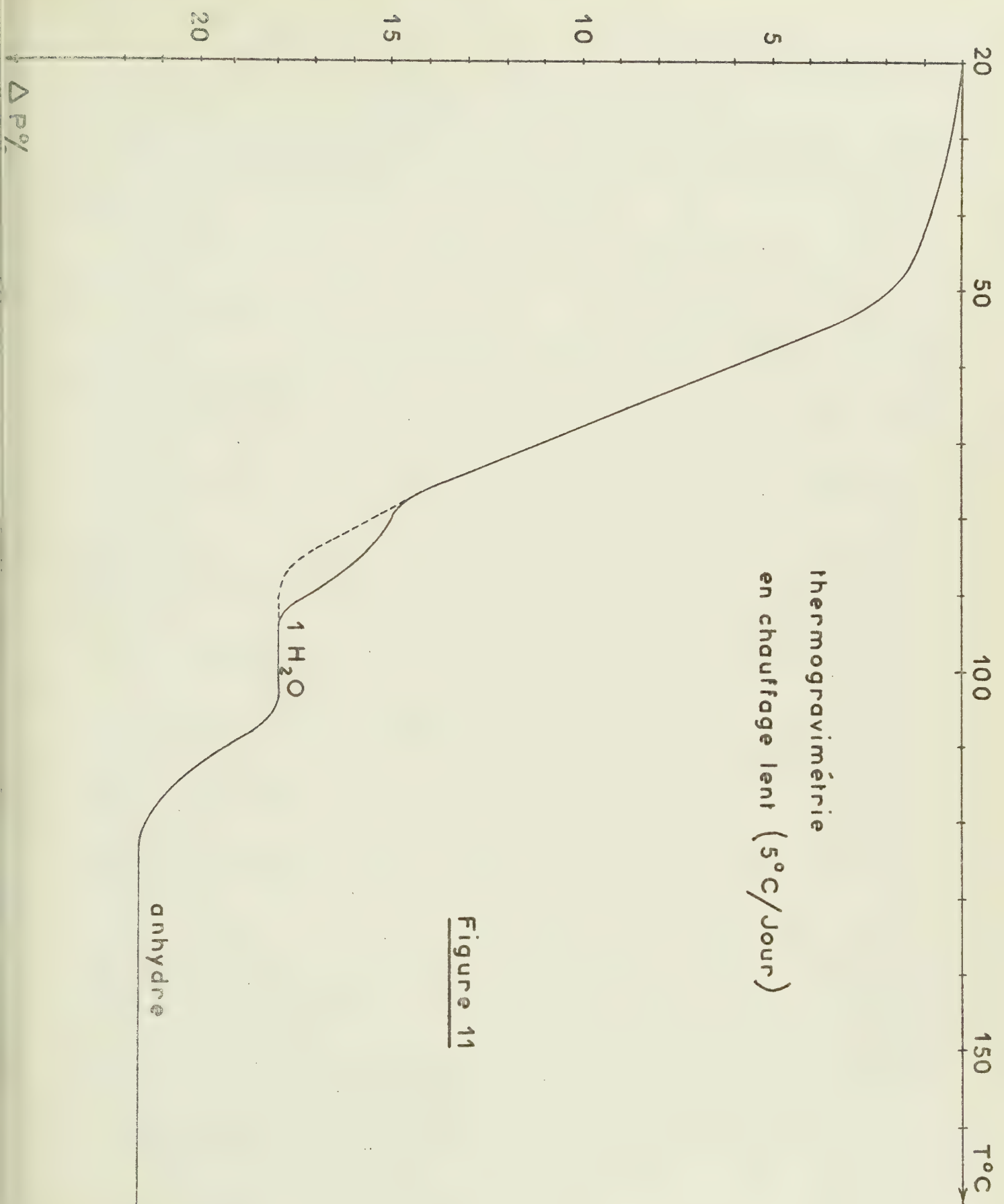


Figure 11

L'étude des différents facteurs influençant la déshydratation nous a permis d'en-
trevoir la raison de cette anomalie.

Enfin, nous ne pouvons rien conclure de façon sûre du fait
que la courbe d'A.T.G., pour le passage de l'hexahydrate au monohydrate, présente
trois pentes assez distinctes. Seul un point d'inflexion révélerait la présence
d'un hydrate.

C - Sous vide (figure 10)

Avant chaque essai, nous avons dégazé le produit sous un vi-
de de 10^{-1} mm/Hg environ pendant 12 heures.

La manipulation était effectuée sous un vide dynamique plus poussé (10^{-5} mm/Hg),
tandis que la température s'élevait, de façon linéaire, de $3^{\circ}/mn$.

L'iodate hexahydraté perd un peu d'eau durant le dégazage ($p = 10^{-1}$ mm/Hg), mais
la pente de la courbe d' A.T.G. qui en résulte est à peine visible.

En revanche, dès la mise sous vide poussé (10^{-5}) la déshydratation commence ins-
tamment à la température ambiante ($20^{\circ}C$). Nous n'observons aucun palier dans
la courbe d' A.T.G. et celle d' A.T.D. ne présente plus que deux pics très appla-
tis qui se chevauchent. Nous ne pouvons rien en conclure de positif.

D - Thermogravimétrie en chauffage lent ($5^{\circ}/jour$)

Nous chauffons le produit dans une étuve (type LEQUEUX, C.N.R.S.) réglée manuellement tous les jours pour que la température soit supé-
rieure d'environ 5° à celle de la veille.

Avant chaque changement de température, nous effectuons une pesée. Les résultats
sont représentés sur la figure 11.

Nous obtenons une courbe voisine des précédentes, à cela près, d'une part, que
le produit anhydre est obtenu à plus basse température - ce qui est normal en
raison du chauffage plus lent - et, d'autre part, que nous observons un point
d'inflexion vers $83^{\circ}C$: la perte de poids ne correspond pas à un nombre entier
de molécules d'eau et ne peut expliquer le 1er pic de l' A.T.D. qui est situé à
 $45^{\circ}C$ (A.T.D. simple) et à $64^{\circ}C$ (A.T.D. couplée avec A.T.G.).

Nous pensons qu'il s'agit plutôt d'un retard dans le départ de l'eau.

E - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Nous avons d'abord fait les diagrammes de poudres Debye-Scherrer sur les différentes phases bien définies isolées par la thermogravimétrie. Que le sel hexahydraté soit précipité ou cristallisé, il fournit le même diagramme avec une intensité plus forte dans le second cas. (cf tableau II). Il ne nous a pas été possible d'indexer ces raies, ni de vérifier si nous avons réellement affaire à des cristaux orthorhombiques. Les distances interréticulaires obtenues avec l'iodate anhydre correspondent bien à celles données par la littérature. Nous obtenons quelques raies supplémentaires dont nous n'avons pas pu trouver la provenance (cf tableau III).

Nous avons ensuite fait plusieurs diagrammes sur l'iodate hydraté, en faisant varier la teneur en eau entre 21,68 % (hexahydrate) et 4,41 % (monohydrate).

1 - Produit cristallisé à 25°C : après six mois d'exposition à l'atmosphère ambiante, sa teneur en eau est de 17,85 %. Nous observons :

- toutes les raies de l'hexahydrate,
 - plus les trois raies les plus intenses de l'iodate anhydre, avec des valeurs légèrement différentes :
- 4,24 pour 4,27 ; 3,21 pour 3,24 ; 3,05 pour 3,04.

2 - Produit cristallisé à 50°C (teneur en eau 19,15 %). Il présente :

- les raies de l'hexahydrate, fortes :
- six raies de l'anhydre (assez faibles).

3 - Produit avec 7,7 % d'eau : les deux séries de raies se mélangent : leurs intensités sont comparables.

4 - Produit chauffé à 60°C (après 1er pic d'A.T.D.) : au moment de son introduction dans le verre de LINDEMANN, la teneur en eau était de 12 %. Il présente la structure du sel anhydre.

IODATE DE CALCIUM HEXAHYDRATE

Produit précipité à 25°C		Produit cristallisé à 25°C	
d	Intensité	d	Intensité
5,71	Forte	5,71	Très forte
4,64	Forte	4,54	Très forte
3,86	Faible	3,86	Faible
3,70	Moyenne	3,70	Moyenne
		3,63	Très faible
3,48	Moyenne	3,48	Forte
3,39	Moyenne	3,39	Faible
3,12	Forte	3,13	Forte
2,92	Faible	2,92	Moyenne
2,86	Moyenne	2,86	Moyenne
2,67	Moyenne	2,67	Moyenne
2,60	Moyenne	2,60	Moyenne
2,52	Doublet très faible	2,52	Doublet faible
2,33	Faible	2,33	Faible
2,28	Moyenne	2,26	Faible
2,19	Moyenne	2,19	Faible
2,07	Faible	2,07	Faible
		2,03	Faible
		2,00	Faible
		1,97	Faible
1,94	Moyenne	1,94	Moyenne
		1,93	Très faible
1,85	Très forte	1,85	Très forte

Tableau II

IODATE DE CALCIUM ANHYDRE - Tableau III

d trouvée	d donnée	I trouvée	I/I ₀ donné
6,00	6,0	Moyenne	0,27
5,09	5,1	Moyenne	0,33
4,25	4,27	Forte	1
3,75	3,75	Moyenne	0,30
3,50	3,51	Moyenne	0,27
3,37	3,35	Faible	0,23
3,24	3,24	Forte	0,67
3,04	3,04	Forte	1
2,99		Moyenne	
2,92		Moyenne	
2,82	2,83	Faible	0,07
2,70	2,69	Faible	0,33
2,67		Moyenne	
2,59	2,59	Faible	0,07
2,53	2,50	Forte	0,50
2,43	2,43	Moyenne	0,27
2,37	2,37	Moyenne	0,30
2,30	2,30	Faible	0,07
2,23	2,23	Faible	0,13
2,11	2,12	Moyenne	0,27
2,04	2,04	Moyenne	0,23
2,00	2,00	Très faible	0,03
1,94	1,95	Moyenne	0,20
1,90		Faible	
1,86	1,85	Faible	0,20
1,84		Moyenne	
1,79	1,78	Moyenne	0,42
1,76	1,75	Forte	0,42
1,74		Forte	
1,70	1,71	Moyenne	0,13
1,67	1,67	Moyenne	0,23

5 - Produits correspondant au monohydrate (4,41 % d' H_2O) obtenus de différentes façons (thermobalance, étuve, calorimétrie).

Tous ces produits ont la structure du sel anhydre. Il n'est pas possible de détecter sur les diagrammes de diffraction X une légère dilatation du réseau qui se traduirait par des "d" plus grands sur les raies en retour.

Il ne semble pas qu'il existe entre l'hexahydrate et l'iodate anhydre une phase définie cristallographiquement distincte de ces deux composés. Ceci est surprenant mais tend à confirmer nos expériences thermogravimétriques (décomposition à 118°C dans l'atmosphère ambiante, à 145°C sous courant d'azote sec, à 105°C sous chauffage lent). De tels écarts sont anormaux puisque le seul facteur vraiment déterminant, la pression de vapeur d'eau, ne varie presque pas d'un essai à l'autre. Ils ne se produiraient sans doute pas s'il s'agissait d'une forme bien cristallisée. Le facteur cinétique est mis hors de cause pour les deux premières températures, puisque le régime de chauffe était sensiblement le même.

III - DOMAINE DE STABILITE DES HYDRATES

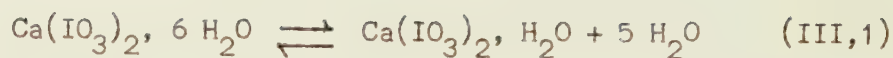
Pour l'établissement du réseau de courbes $P_{H_2O} = f(T)$, nous avons utilisé l'appareillage et la méthode employés par J. BOUSQUET et G. PERACHON (2) pour l'étude de la réduction de WO_3 par l'hydrogène.

Les constantes d'équilibre des réactions de dissociation d'hydrates sont fonction de la pression de vapeur d'eau et de la température.

Par passage d'un courant d'azote de faible débit dans un saturateur à eau porté à une température donnée, maintenue constante, nous fixons la tension de vapeur d'eau dans ce gaz qui est ensuite envoyé dans le four où est placé le produit à étudier. Nous pouvons ainsi, en agissant sur l'une des variables (P_{H_2O} ou température du produit), l'autre étant fixe, trouver les pressions d'équilibre entre les hydrates successifs. Nous en déduisons les valeurs P_{H_2O} en fonction de la température et nous traçons la courbe $P_{H_2O} = f(T)$.

Nous transformons ensuite celle-ci en $\log. K_p \equiv f\left(\frac{1}{T}\right)$ qui est une droite.

Pour l'équilibre :



nous avons trouvé (figure 12) :

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (en mm/Hg)	23,5	27	30	33	36,5	39	47,5
T°C	34	35,5	36,5	38,5	40	41	43,5

Nous pouvons en déduire la variation d'enthalpie et d'entropie de cet équilibre.
Nous savons en effet que :

$$\Delta G_T^\circ = -RT \text{ Log. } K_p \quad (1)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (2)$$

$$\text{D'où : } -RT \text{ Log } K_p = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (3)$$

$$\text{ou encore : } \text{Log } K_p = - \frac{\Delta H_T^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R} \quad (4)$$

La droite représentant la variation de Log Kp en fonction de $\frac{1}{T}$ aura une pente égale à $-\frac{\Delta H_T^\circ}{R}$. En multipliant la pente par (-R), nous connaissons ΔH_T° .

Il est alors facile de calculer ΔS° à partir de l'équation (3).

L'ensemble de ces calculs est rassemblé dans le tableau IV.

$$\text{Pente} = - \frac{1,63}{0,12} \times 10^3$$

$$\Delta H_T^\circ = \frac{1,63}{0,12} \times 10^3 \times 4,576 = 62\,075 \text{ cal/mole}$$

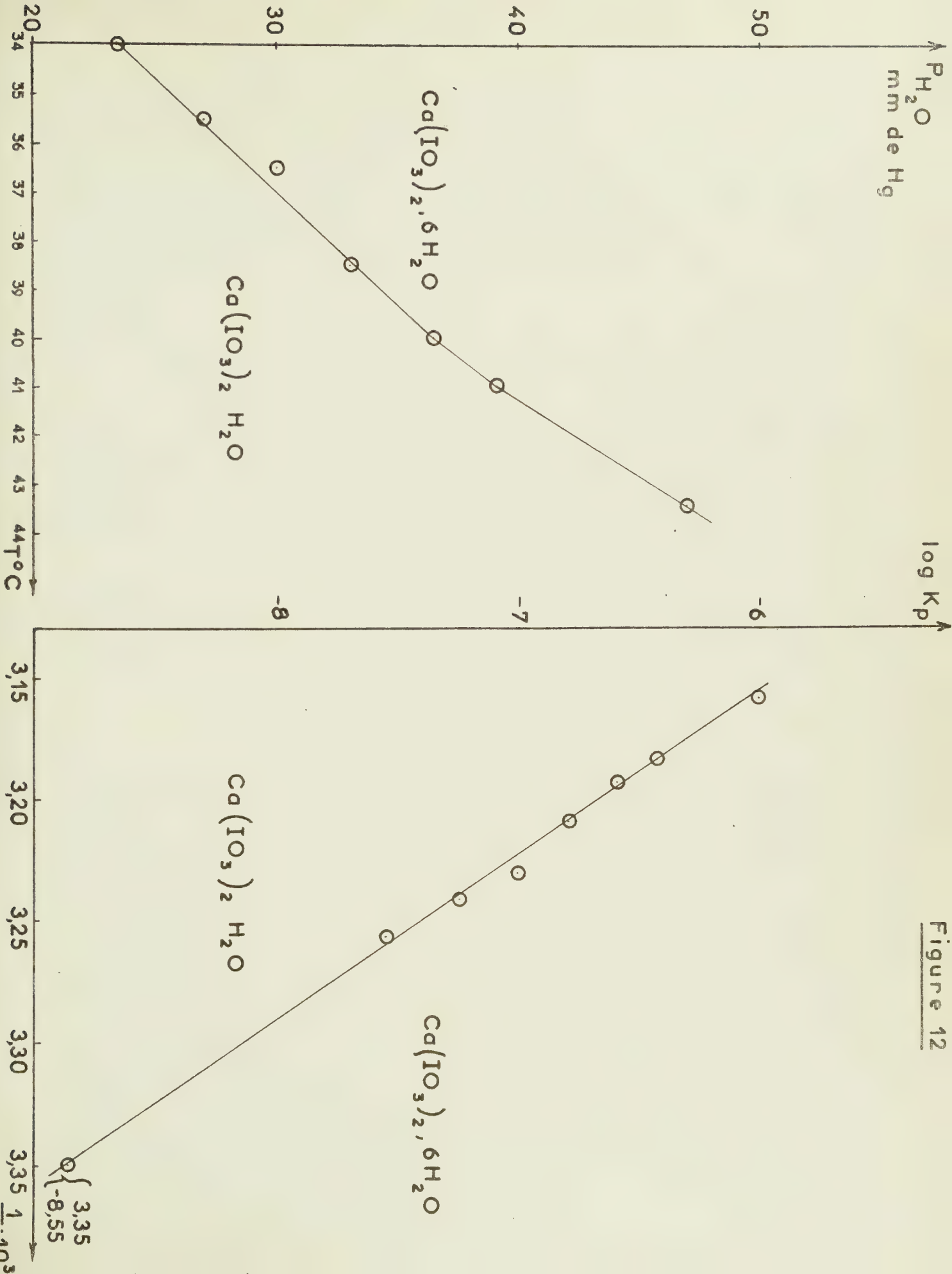
$$\underline{\Delta H_{298}^\circ = 62 \text{ kcal/mole}}$$

Nous pouvons employer le terme ΔH_{298}° car les mesures ont été faites dans un intervalle très faible de température.

$$\Delta S_{298}^\circ = R \text{ Log } K_p + \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T}$$

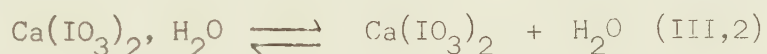
$$\underline{\Delta S_{298}^\circ \text{ moyen} = 168,5 \text{ cal/deg/mole.}}$$

Figure 12



La connaissance de cette droite correspondant à l'équilibre (II,1) permet de déterminer graphiquement la pression de dissociation de l'hexahydrate à température ambiante (25°C). Elle est de 12,9 mm (ce qui explique que le sel soit légèrement efflorescent). Le fait d'avoir trouvé, dans l'étude thermogravimétrique, le point (31°C, 4,5 mm) en dessous de la courbe d'équilibre est dû à ce que la vitesse de déshydratation est très faible aux basses températures.

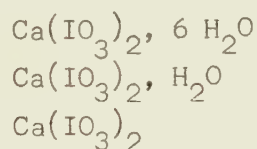
L'équilibre :



ne semble pas être beaucoup influencé par la pression partielle de vapeur d'eau ; la température d'équilibre est toujours voisine de 120°C, à condition d'attendre suffisamment longtemps. De faux équilibres peuvent, en effet, s'établir à des températures trop élevées, comme l'explique W.E. GARNER (3).

CONCLUSION

Nous avons mis en évidence par l'A.T.G. et l'A.T.D. trois phases bien distinctes :



Il faut remarquer que l'étude cristallographique n'a pas permis de déceler une organisation cristalline propre au monohydrate. Ce fait peut expliquer certaines anomalies observées dans la température de début de déshydratation du monohydrate et dans l'étude de son domaine de stabilité.

Enfin, nous avons émis trois hypothèses pour expliquer le premier pic d'ATD lors du chauffage de l'hexahydrate ; seules les deux dernières subsistent et se complètent puisque nous n'avons pas mis en évidence d'hydrate intermédiaire entre l'hexahydrate et le monohydrate :

le cliché Debye-Scherrer de diffraction X, fait sur le produit n'ayant subi que cette transformation (1er pic ATD) et contenant encore 12 % d'eau, révèle la structure de l'iodate anhydre.

Nous avons sans doute changement de structure dès le début du chauffage à environ 60°C (1er pic) puis départ de la plus grande partie de "l'eau de cristallisation" (2e pic).

P_{H_2O} mm Hg	P_{H_2O} atm	5 log P	T°C	$\frac{1}{T^{\circ}K} \cdot 10^3$	4,57 log Kp	$\Delta H/T$	ΔS_T°
23,5	0,0309	- 7,55	34	3,2573	- 34,5	202	167,5
27	0,0356	- 7,25	35,5	3,2415	- 33,2	201	167,8
30	0,0395	- 7,03	36,5	3,2310	- 32,1	200,5	168,4
33	0,0434	- 6,80	38,5	3,210	- 31,1	199,3	168,2
36,5	0,0481	- 6,59	40	3,1948	- 30,1	198,2	168,1
39	0,0513	- 6,45	41	3,1850	- 29,5	197,5	168,0
47,5	0,0626	- 6,02	43,5	3,1595	- 27,5	196	168,5

TABLEAU IV

- (1) B. CLAUDEL, Thèse Lyon (1962), p. 38
 - (2) J. BOUSQUET et G. PERACHON, Comptes Rendus, 256, (1963), p. 694
 - (3) W.E. GARNER, Chem. of Solid State, (1961), p. 215.
-

CHAPITRE IV

ETUDE DU MECANISME DE DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'IODATE DE CALCIUM ANHYDRE

- I - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE
 - II - MECANISME DE LA FORMATION DU PARAPERIODATE DANS LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'IODATE :
 - A. A.T.G. de l'oxydation de l'iodure de calcium,
 - B. Etude, en vase clos, de l'oxydation de l'iodure de calcium,
 - C. A.T.G. de la réaction de l'oxygène et de l'iode sur la chaux.
 - III - ETUDE SYSTEMATIQUE DES REACTIONS DE FORMATION DU PARAPERIODATE A PARTIR D'IODURE DE CALCIUM OU DE CHAUX.
-

I - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'alimentation du four assurant le chauffage de l'échantillon dans la thermobalance est réglée de façon que la température croisse linéairement de 3°C par minute. Pour toutes les expériences, nous avons fait circuler un courant gazeux du haut vers le bas du tube laboratoire, afin d'entraîner les vapeurs d'iodate libérées lors de la décomposition de l'iodate (la poussée du gaz sur la nacelle, de l'ordre du milligramme, maintenue constante, influe peu sur les différences de poids). Nous avons opéré avec trois gaz différents (azote, air, oxygène pur), afin de déterminer la température de décomposition pour des pressions différentes d'oxygène.

La quantité d'iodate anhydre utilisée était, pour chaque expérience, d'environ 100 mg.

Résultats : Ils sont rassemblés dans le tableau 5 et représentés sur la figure 13 où T_1 et T_2 sont les températures de début et de fin de décomposition de l'iodate et T'_1 et T'_2 les températures de début et de fin de décomposition du paraperiodate.

Poids moyen	Gaz	T_1 en °C	T_2 en °C	Perte %	T'_1 en °C	T'_2 en °C	Perte %	Perte totale %
106 mg	O ₂	546	630	63,1	845	910	18,8	83,5
102 mg	Air comprimé	530	632	63,2	770	848	18,7	84
103 mg	N ₂	510	620	63,4	670	785	19,7	83,8
Théoriquement		Passage au paraperiodate		66,8	Passage à l'oxyde		18,75	85,65

Nous pouvons faire les constatations suivantes :

- 1 - Si la température de décomposition commençante de l'iodate varie peu d'une expérience à l'autre (510, 530, 546°C), la température de début de décomposition du paraperiodate varie beaucoup :

azote : $P_{O_2} = 0$ $T = 670^\circ\text{C}$

air : $P_{O_2} = 1/5 \text{ atm}$ $T = 770^\circ\text{C}$

oxygène : $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ $T = 845^\circ\text{C}$

- 2 - Sous courant d'air et d'oxygène, nous observons un palier assez long (150 à 200°C) correspondant au domaine de stabilité du paraperiodate pour $P_{O_2} = 1/5 \text{ atm}$ et $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$. Sous courant d'azote, ce palier est réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale.

- 3 - Nous observons une petite différence entre la perte théorique et la perte réellement observée lors du passage de l'iodate au paraperiodate. Les autres pourcentages, pour le passage à l'oxyde et pour la perte totale (mesurée par pesée à la balance monoplateau METTLER), sont plus corrects.

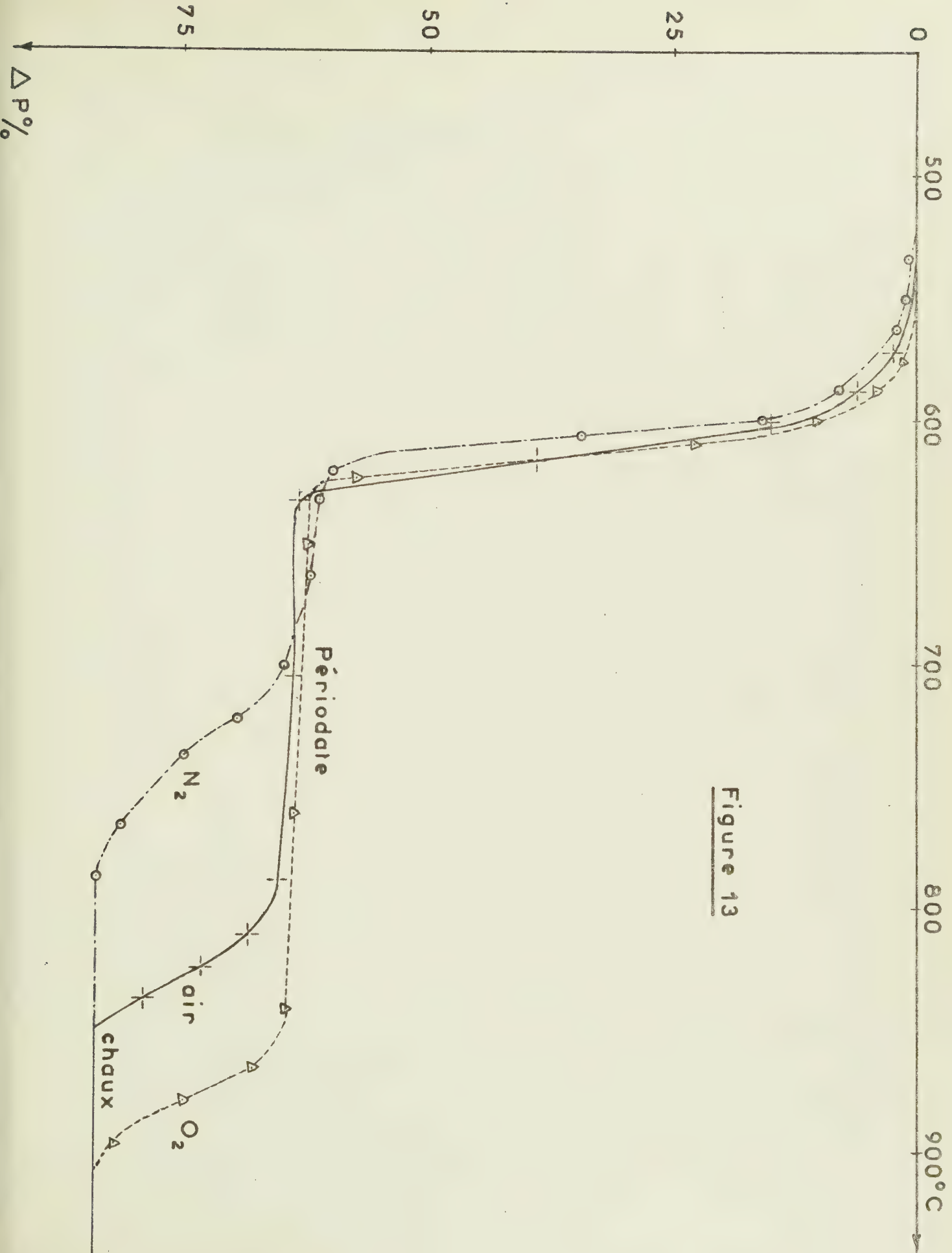


Figure 13

Analyse des produits

1) Produit de départ $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$

• Analyse chimique :

	Ca^{2+}	IO_3^-
% théorique	10,28	89,72
% expérimental	10,7	88,3

• Analyse radiocristallographique :

Le diagramme Debye-Scherrer est analogue à celui qu'ont trouvé J.D. HANAWALT, H.W. RINN et L.K. FREVEL (1) pour la lautarite, iodate de calcium naturel.

2) Produit correspondant au palier

La perte de poids observée est 65,6 % alors que, dans le cas de la formation de paraperiodate, elle serait 66,8 %.

• Analyse chimique :

	Ca^{2+}	IO_6^{5-}	I
% théorique ($\text{Ca}_5(\text{IO}_6)_2$)	31,02	69,98	39,26
% expérimental	30,6	68,1	39

• Analyse radiocristallographique :

Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, d'étude par diffraction X du paraperiodate de calcium. Nous avons donc fait un diagramme de Debye-Scherrer : afin de pouvoir apprécier la précision des distances inter-réticulaires trouvées, nous avons examiné un mélange paraperiodate - chaux qui nous a donné les résultats suivants (tableau 6 : uniquement produit 1).

Produit 1 : obtenu par décomposition de l'iodate

Produit 2 : obtenu par action de O_2 sur CaI_2

Produit 3 : obtenu par action de I_2 et O_2 sur CaO

Produit 1 (iodate)		Produit 2 (CaI_2)		Produit 3 (CaO)	
d trouvée	Intensité	d trouvée	Intensité	d trouvée	Intensité
4,60	très forte	4,60	forte	4,60	très forte
4,28	forte	4,28	forte	4,28	forte
3,96	faible	3,96	très faible	3,96	faible
3,77	faible	3,77	très faible	3,77	faible
3,29	faible	3,29	très faible	3,29	faible
2,90	forte	2,90	forte	2,90	forte
2,76	très forte	2,76	très forte	2,76	très forte
2,56	faible	2,56	faible	2,56	faible
2,38	moyenne	2,38	moyenne	2,38	moyenne
2,15	faible	2,15	très floue	2,15	très floue
2,012	moyenne	2,012	moyenne	2,012	moyenne
			floue	1,97	très faible
1,88	faible		floue	1,88	très faible
			floue	1,82	faible
1,78	faible		floue		floue
1,77	faible		floue		floue
1,70	faible		floue		
1,628	moyenne	1,628	moyenne	1,628	moyenne
1,609	moyenne		floue		floue
1,564	moyenne		floue		floue
1,510	faible		floue		floue
1,449	faible		floue		floue
1,38	moyenne		floue		floue
1,329	faible		floue		floue
1,279	faible		floue		floue
1,24	faible		floue		floue

TABEAU VI

Dans les trois diagrammes du paraperiodate de calcium seul, (nous avons en effet préparé le composé de plusieurs façons cf. ci-dessous) nous trouvons les deux raies les plus intenses de la chaux (2,76 et 2,38 contre 2,76 et 2,39).

Nous avons voulu voir si, avec les paraperiodates de baryum et de strontium, nous retrouvions également les raies des oxydes correspondants.

Pour le sel de baryum, il semble bien que oui :

	Valeur trouvée	Valeur donnée (fiche A.S.T.M.-1-0746)	
Très forte :	3,16	3,20	(1,00),
moyenne :	2,76	2,75	(0,88),
faible :	1,95	1,95	(0,75),

Pour le sel de strontium, les "d" trouvées ont des valeurs un peu différentes des trois raies les plus intenses de l'oxyde de strontium (fiche A.S.T.M. - 6 - 0520) :

	Valeur trouvée	Valeur donnée	
Très faible :	3,02	2,98	(0,90)
Moyenne :	2,54	2,58	(1,00)
Faible :	1,78	1,82	(0,80).

3) Produit obtenu après chauffage à 1000°C

La perte de poids observée est de 85 % alors que, dans le cas de la formation de chaux, elle serait 85,65 %.

. Analyse chimique :

	Ca ²⁺
% théorique	71,48
% expérimental	71,3

Analyse radiocristallographique : le diagramme DEBYE-SCHERRER est analogue à celui trouvé dans la littérature pour CaO (cf. tableau VII).

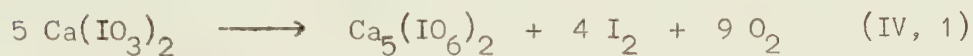
d trouvée	d donnée	Intensité trouvée	I / I_0 donnée
2,76	2,76	forte	0,40
2,40	2,39	très forte	1,00
1,69	1,69	très forte	0,63
1,45	1,445	moyenne	0,20
1,38	1,382	moyenne	0,40
1,20	1,200	faible	0,10
1,098	1,100	faible	0,07
1,070	1,071	moyenne	0,25
0,979	0,979	moyenne	0,13
0,922	0,923	faible	0,03
0,848	0,847	faible	0,03
0,812	0,810	faible	0,03
0,801	0,800	moyenne	0,06

TABLEAU VII

Nous avons obtenu exactement le même diagramme pour la chaux obtenue après calcination du paraperiodate et la chaux Merck à l'exception d'une raie faible supplémentaire pour cette dernière : mais celle-ci ne correspond à aucune raie des corps susceptibles de constituer une impureté (Ca(OH)_2 - Ca CO_3 - Ca SO_4 - Mg SO_4 - Ca Si O_3).

4) Conclusion

Nous pouvons donc conclure que, lors de la décomposition thermique de l'iodate de calcium, il se produit successivement les deux réactions globales suivantes :



II - MECANISME DE LA FORMATION DU PARAPERIODATE DANS LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'IODATE

Nous avons pensé, par analogie avec le comportement des iodates alcalins que l'iodate de calcium se décomposerait avec formation primaire d'iodure et d'oxygène :



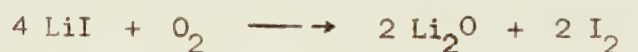
l'iodure étant oxydé instantanément avec formation de periodate suivant la réaction globale :



L'étude de la réaction (IV,3) n'a pas été possible du fait de la grande vitesse d'oxydation de l'iodure de calcium.

ETUDE DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'IODURE DE CALCIUM (réaction (4)).

- a) GAY-LUSSAC (2) et BERTHELOT (3) signalent que, chauffé à l'air ou dans l'oxygène pur, l'iodure de calcium s'oxyde avec dégagement d'iode et formation de chaux.
- b) P. HAGENMULLER, RAULT et TANGUY (4), étudiant l'oxydation de l'iodure de lithium, donnent le schéma réactionnel suivant :



Nous nous sommes proposés, en chauffant sous courant d'oxygène sec de l'iodure de calcium :

- 1) de vérifier la formation de chaux suivant la réaction :



réaction possible thermodynamiquement à toute température.

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -151,5 + 14,88 + 127,8 = -8,800 \text{ kcal}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 9,5 + 62,25 - 34 - 24,51 = +13,24 \text{ u.e.}$$

soit :

$$\Delta G_T^{\circ} = -8,800 - 13,24 T$$

- 2) de préparer le paraperiodate de calcium.

A - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DE L'OXYDATION DE L'IODURE DE CALCIUM (figure 14)

Le produit de départ est l'iodure tétrahydraté $\text{CaI}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Nous le chauffons dans la nacelle même de la thermobalance sous courant d'azote sec et désoxygéné. Après fusion dans l'eau de cristallisation à 68°C , nous observons que la déshydratation commence vers 90°C . A 450°C , nous arrêtons le chauffage, car l'iodure est alors absolument anhydre (poids constant) ; nous le laissons refroidir en le maintenant sous le courant d'azote.

Nous opérons ensuite sous courant d'oxygène sec, en élevant linéairement la température de 2° par minute. Dès 210°C , nous observons une perte de poids et un dégagement d'iode. Le poids correspondant au palier final obtenu est exactement celui du paraperiodate que peut donner l'iodure mis en réaction. Le diagramme de Debye - Scherrer est le même que celui obtenu avec le produit de décomposition à 600°C de l'iodate de calcium (cf. tableau 6).

Le produit possède une réaction oxydante en milieu hydrogène - carbonate de sodium et transforme les ions Mn^{++} en ions MnO_4^- .

Nous avons donc préparé le paraperiodate par oxydation de l'iodure (figure 14). Nous n'avons toutefois observé sur le thermogramme aucun accident révélant la présence de chaux.

Le graphique de la figure 14 présente une anomalie, car à la réaction (IV,5) doit correspondre une grande perte de poids : or, jusqu'à 300°C , la courbe $\Delta P = f(T)$ ne présente qu'une faible pente. Deux faits peuvent en fournir une explication :

- dans la nacelle, petit cylindre d'1 cm de diamètre et 2 cm de haut, les molécules d'iode qui se forment sont très lourdes ; elles restent au-dessus du produit et empêchent l'oxygène d'agir normalement.

- deuxième possibilité : il se formerait des composés intermédiaires du type hypoiodite de calcium ou iodure de chaux qui ne se décomposent facilement qu'au-delà de 300°C .

Nous avons donc été conduits à procéder à une étude en vase clos.

B - ETUDE EN VASE CLOS DE L'IODURE DE CALCIUM

Le montage est représenté sur la figure 15. Il comprend trois parties :

- le système de purification des gaz : désoxygénation de l'azote sur du cuivre porté à 300°C ; déshydratation sur chlorure de calcium et anhydride phosphorique,

- le four et l'enceinte réactionnelle comprise entre les deux robinets R_1 et R_2 ; la partie qui n'est pas dans le four est maintenue à 120°C à l'aide de cordons chauffants, pour avoir une tension de vapeur de l'iode voisine de 100 mm Hg.

- deux pièges pour récupérer l'iode.

DESCRIPTION D'UNE MANIPULATION

Nous chauffons le tétrahydrate - $\text{CaI}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ - à 200°C dans un courant d'azote sec et désoxygéné jusqu'à élimination totale de l'eau d'hydratation. Nous refroidissons et remplaçons l'azote par de l'oxygène dans l'enceinte réactionnelle. Celle-ci est alors isolée par la fermeture de R_1 et R_2 et nous portons l'échantillon à la température voulue pendant un temps déterminé.

La réaction terminée, nous dosons :

- l'iode recueilli dans les deux pièges,
- l'alcalinité du produit obtenu,
- sa teneur en iodate et en periodate.

RESULTATS-

1) Entre 150 et 230°C, nous observons un dégagement d'iode. Le résidu est alcalin et ne présente pas de réaction oxydante. Il se produit donc la réaction :



2) Aux températures supérieures à 230°C, le résidu possède une réaction oxydante en milieu hydrogénocarbonate et transforme les ions Mn^{2+} en ions MnO_4^- ; il contient donc du paraperiodate. La réaction qui se produit peut se formuler, soit :



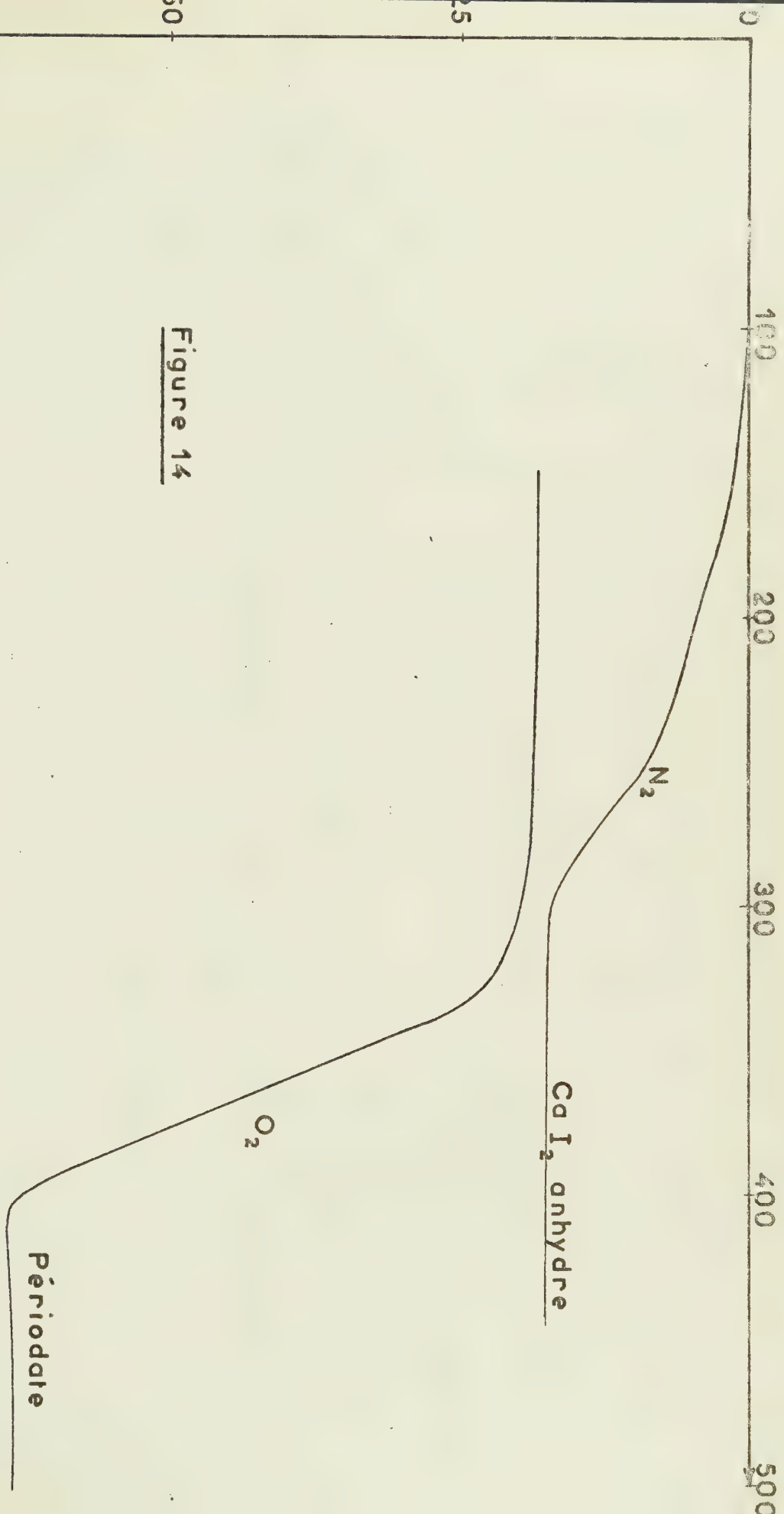
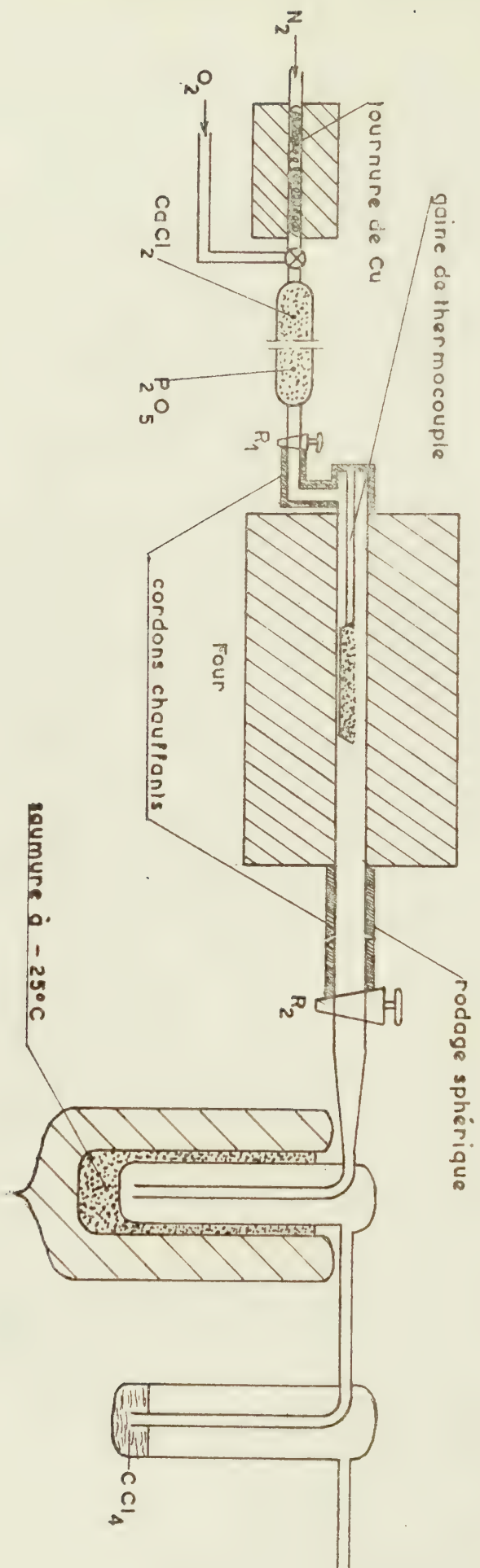


Figure 14

Figure 15



- par analogie avec le schéma de P. HAGENMULLER, RAULT et TANGUY (4) pour l'oxydation de LiI, ou celui de RAFFELSBURG (5) qui a obtenu $Ba_5(IO_6)_2$ en chauffant le mélange $BaO_2 - BaI_2$, soit :



qui est la réaction inverse de la décomposition thermique du paraperiodate de calcium. Pour choisir entre ces deux processus nous avons étudié la préparation du paraperiodate à partir de chaux, d'iode et d'oxygène.

Il convient de noter également que de faibles quantités d'iodate de calcium ont été mises en évidence.

C - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DE LA REACTION DE L'OXYGENE ET DE VAPEURS D'IODE SUR LA CHAUX

Les vapeurs d'iode se dégagent d'une nacelle placée contre la paroi du tube laboratoire, juste au-dessus du four, et sont entraînées, par le courant d'oxygène sec, vers la bas du tube (figure 16). Nous avons opéré à une température constante de 580°C.

Nous avons choisi cette température assez élevée pour trois raisons :

- nous évitons ainsi les ennuis causés par l'hygroscopicité de la chaux (en effet pour l'équilibre



la littérature (6) fournit les valeurs suivantes des pressions de vapeur d'eau (en mm de mercure).

T°C	369	448	527	547
P mm Hg	9,2	92	526	760

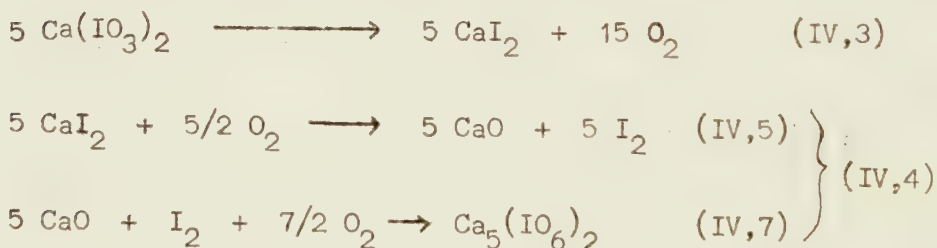
- nous avons précédemment observé une formation d'iodate dans l'action de l'oxygène sur l'iodure de calcium ; si l'iodate se forme également lors de l'action de l'iode et de l'oxygène sur la chaux, il convient donc de se placer à une température à laquelle il est complètement dissocié.

- La vitesse de réaction sera plus grande.

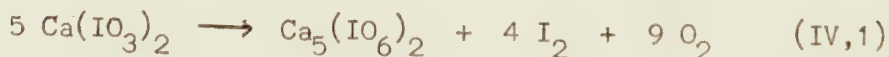
Les résultats sont représentés sur la figure 17. Le poids correspondant au palier final est légèrement inférieur à celui du paraperiodate que peut donner la chaux mise en réaction. Ceci est sans doute dû à une légère carbonatation de la chaux. Le produit obtenu est cependant oxydant en milieu hydrogénocarbonate de sodium et le diagramme Debye-Scherrer est le même que celui du produit provenant de la décomposition thermique de l'iodate à 600°C (cf tableau Rayons X produit 3). Il s'est donc bien formé du paraperiodate de calcium.

CONCLUSION

Pour rendre compte de la décomposition thermique de l'iodate de calcium, nous pouvons donc proposer le schéma réactionnel suivant :



soit globalement



Pour confirmer ce mécanisme et compléter notre connaissance des réactions (IV,4) et (IV,7) nous avons entrepris l'étude systématique du rendement de ces réactions en fonction de la température et du temps.

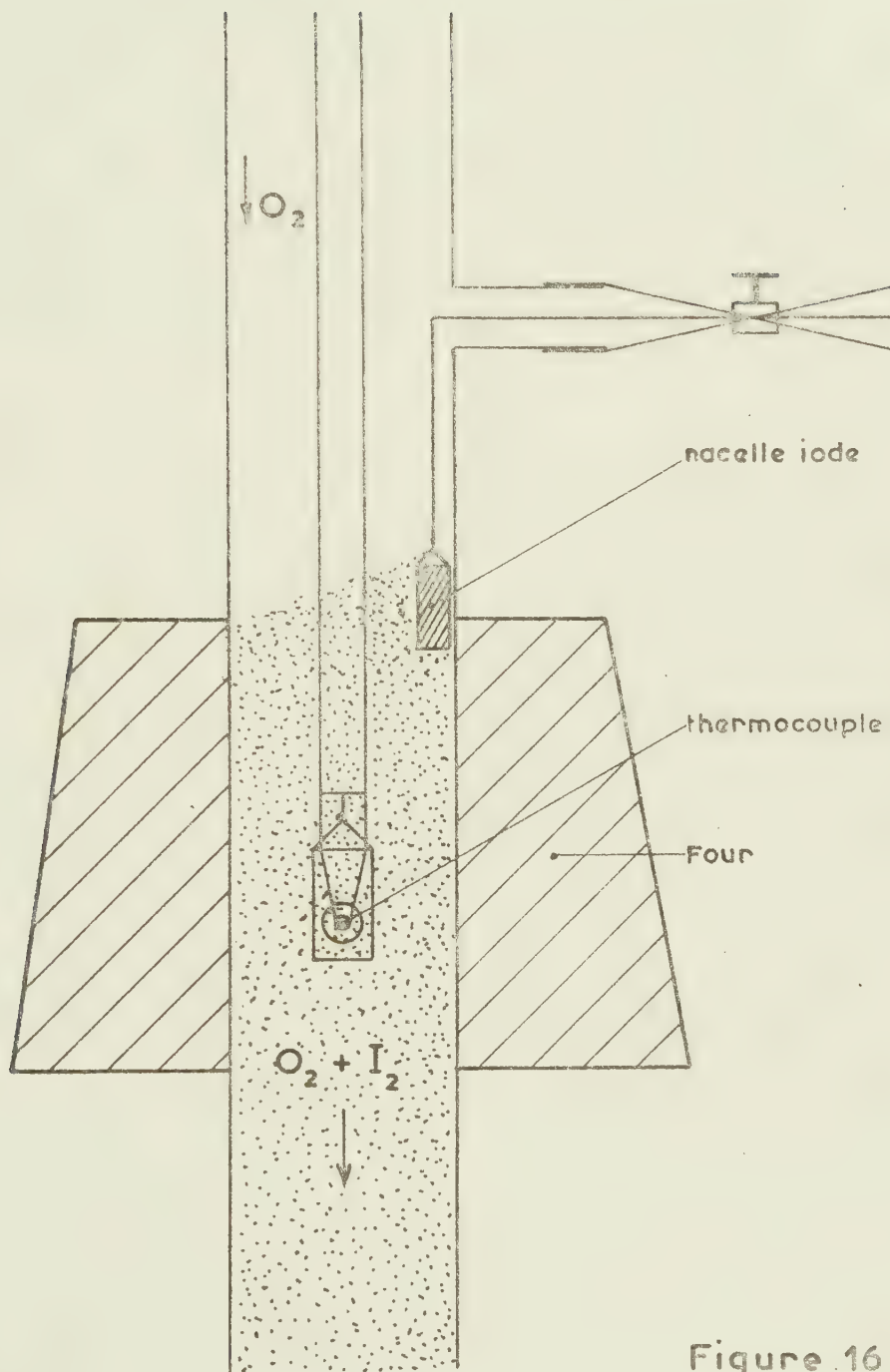


Figure 16

ΔP
mg

Palier théorique

Période

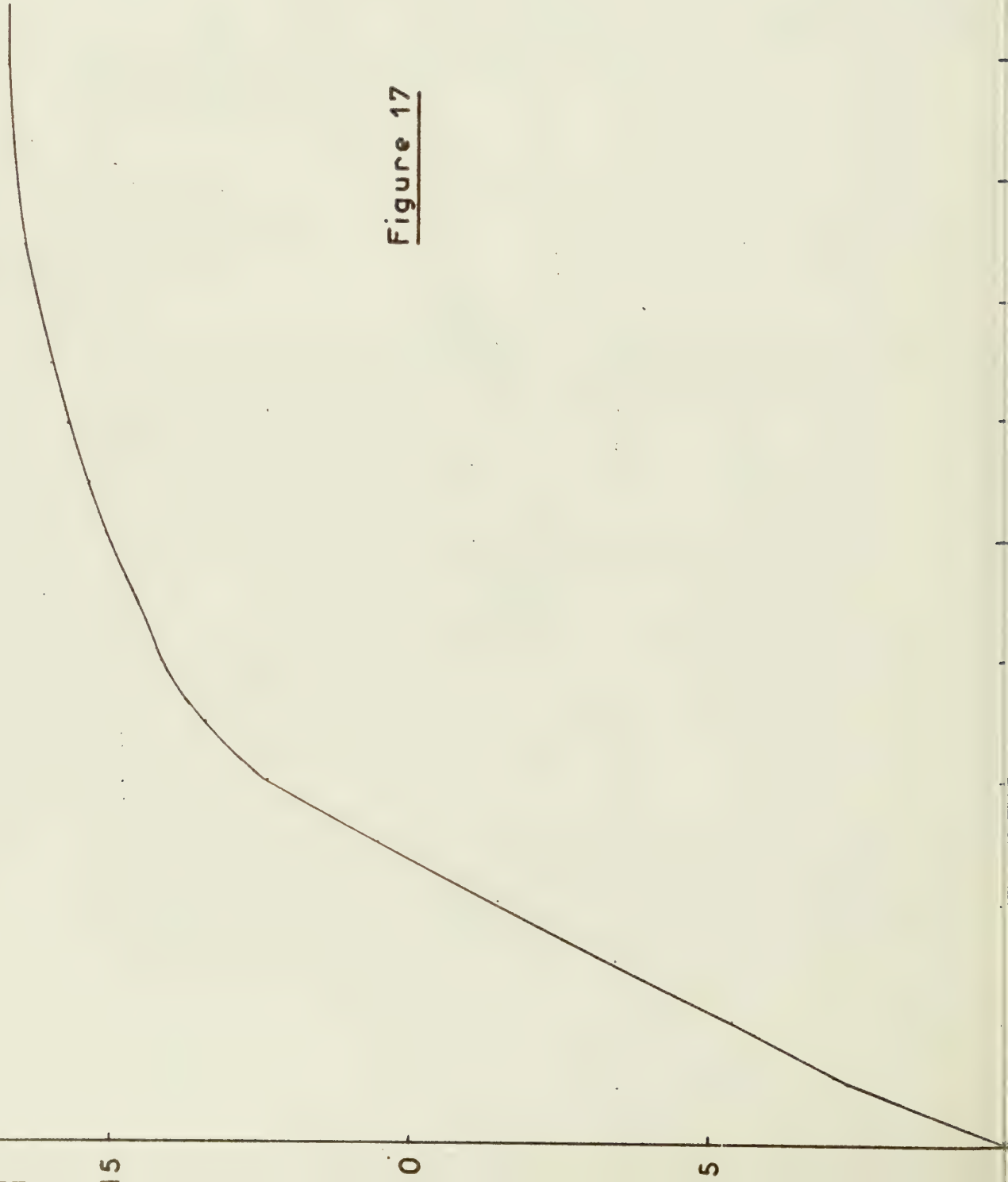


Figure 17

III - ETUDE SYSTEMATIQUE DU RENDEMENT DES REACTIONS DE FORMATION DU PARAPERIODATE A PARTIR D'IODURE DE CALCIUM OU DE CHAUX

But de cette étude :

Nous avons vu que la réaction (IV,4) est la somme des deux réactions (IV,5) et (IV,7). La réaction (IV,5) est très rapide à température assez élevée (300°C environ) ; en effet le nombre de moles d'iode recueillies au bout de quelques minutes est voisin du nombre de moles d'iodure mises en jeu. Il semble donc que ce soit la réaction (IV,7) qui impose sa vitesse propre à la réaction globale (IV,4).

Nous vérifierons que les résultats obtenus pour la réaction globale (IV,4) en partant de CaI_2 et pour la réaction (IV,7) en partant de la **chaux** sont identiques.

APPAREILLAGE

C'est le même que celui représenté sur la figure 15. La nacelle contenant le produit (CaI_2 anhydre ou CaO) est placée dans un tube en quartz chauffé à la température voulue par un four à régulation type CHENEVARD-JOUMIER. Nous opérons en présence d'oxygène dans le cas où le produit de départ est CaI_2 , en présence d'oxygène et d'iode dans le cas où le produit est CaO . Un système de rodages permet d'accéder facilement à la nacelle et deux robinets aux extrémités du tube isolent l'enceinte de l'atmosphère extérieure. A la fin de chaque essai nous dosons l'alcalinité, les teneurs en iodure, iodate et paraperiodate (nous n'avons jamais trouvé d'iodure).

MANIPULATIONS ET RESULTATS

Nous avons d'abord travaillé avec CaI_2 et la chaux Merck à différentes températures ; chaque essai durait 24 heures. Sur la figure 18 nous avons représenté le rendement en fonction de la température (ce rendement étant le pourcentage obtenu de la quantité de paraperiodate pouvant théoriquement se former). La différence observée entre la courbe correspondant à CaI_2 et celle correspondant à la chaux Merck nous a incité à effectuer des essais avec de la chaux préparée par calcination ménagée d'un sel de calcium préalablement purifié. HACKSPILL, BESSON et HEROLD (6) signalent en effet que dans la calcination d'un sel de calcium, en vue de l'obtention de chaux "il ne faut chauffer, ni trop haut, ni trop longtemps, ce qui aurait pour effet de donner un produit peu actif, sans doute par suite du grossissement des cristaux cubiques d'oxyde de calcium".

Avec la chaux que nous avons préparée le rendement tend vers 100 %, comme avec l'iodure, quand la température augmente, mais ceci ne permet cependant pas de conclure à la similitude des réactions : les températures de début de réaction diffèrent en effet de 80° et la pente de la courbe correspondant à CaI_2 est plus faible.

Explications de la figure 18

1) Réactions secondaires : Nous avons observé la présence d'iodate dans le produit résultant de l'action de l'oxygène sur CaI_2 . Le diagramme de Debye-Scherrer fait sur le produit obtenu à 320°C nous donne les deux raies les plus intenses de l'iodate de calcium anhydre (cf tableau 8) alors que celui fait avec le composé provenant de la réaction de l'iode et de l'oxygène avec la chaux à la même température comporte, outre les raies de la chaux et du paraperiodate, quatre raies inconnues dont les "d" correspondants ont des valeurs assez éloignées de celles de l'iodate. Sur la figure 18, la courbe en pointillés représente le rendement en iodate en fonction de la température (définition du rendement, cf. ci-dessus).

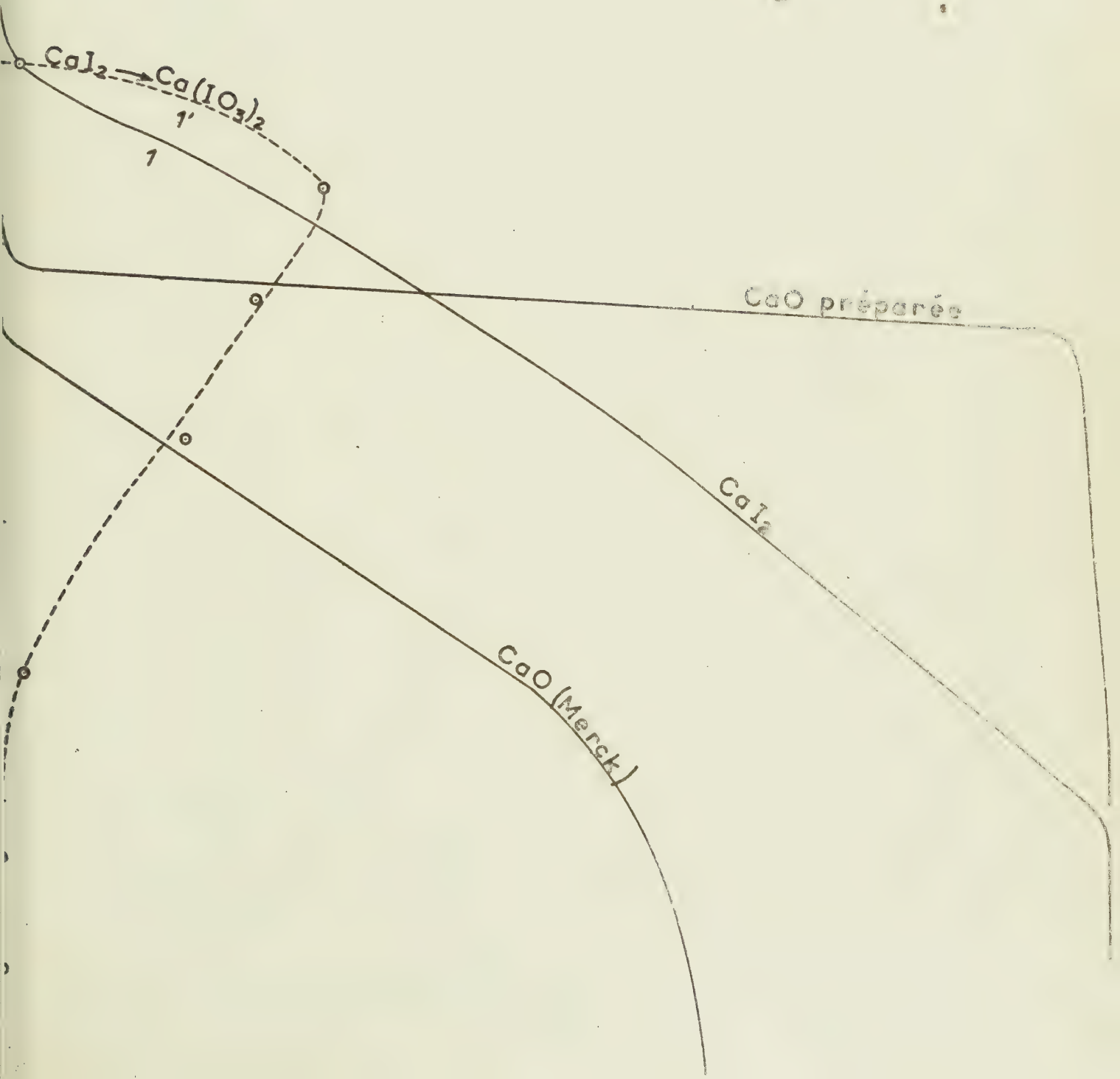
Nous voyons donc que jusque vers 300°C nous avons affaire à deux réactions simultanées et il ne serait pas étonnant que la formation d'iodate favorise celle du paraperiodate. Par contre, au-dessus de cette température l'affinité de la formation du paraperiodate serait supérieure à celle de la formation de l'iodate. Celle-ci ne constituerait plus alors qu'une réaction parasite empêchant d'atteindre les rendements obtenus avec la chaux.

Il y a certainement d'autres facteurs qui jouent. Nous avons vu que l'iodure s'oxydait en chaux dès 150°C vraisemblablement grâce à l'action catalytique de traces d'eau car CaI_2 est très hygroscopique. En outre, il peut se former des composés intermédiaires tels que l'hypoiodite $\text{Ca}(\text{IO})_2$ et l'iodure de chaux CaOI_2 signalés par LUNGE et SCHOCH : ces corps, très instables, sont décomposés par la lumière et par la chaleur en iodate et iodure. (7).

Signalons également certains travaux qui confirment la possibilité de formation d'iodate à partir d'iodure ou de chaux éteinte : SIMMONS et PICKETT (8) ont étudié par voie sèche l'oxydation de l'iodure de lithium, métal alcalin dont les propriétés se rapprochent le plus de celles des métaux alcalino-terreux.



Figure 18



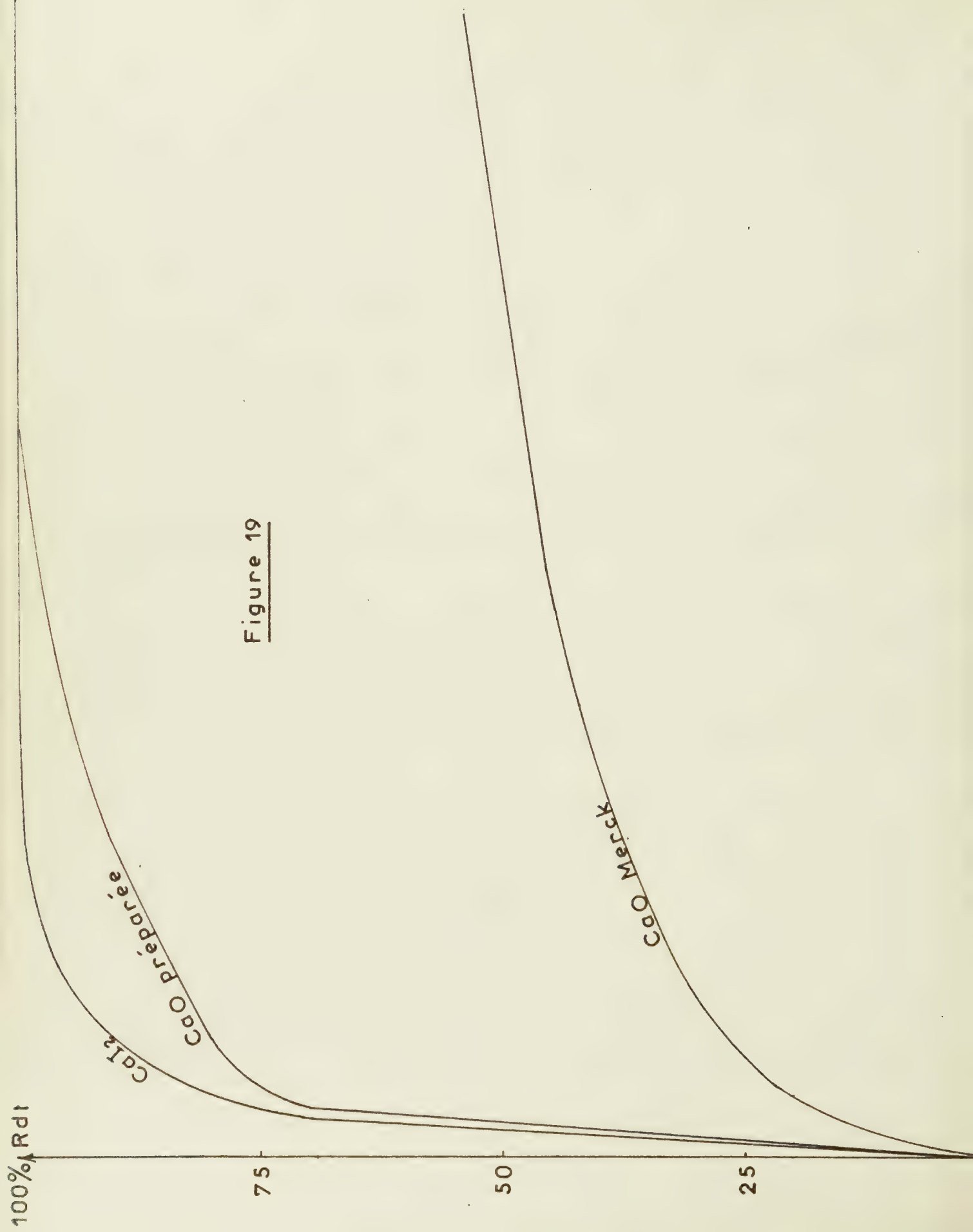


Figure 19

Produit obtenu par action de I_2 et O_2 sur CaO à $340^\circ C$.

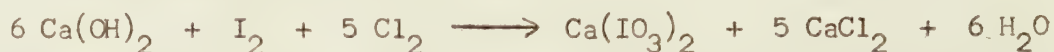
INTENSITE	d	PRODUIT EN CAUSE
moyenne	4,98	
très forte	4,60	Periodate (4,60)
forte	3,96	Periodate (3,96)
faible	3,13	
très forte	2,81	chaux (2,76)
forte	2,63	
forte	2,40	chaux (2,39)
faible	2,225	
très faible	2,012	Periodate (2,012)
moyenne	1,97	Periodate (1,97)
forte	1,620	Periodate (1,62)

Produit obtenu par action de O_2 sur CaI_2 à $340^\circ C$.

INTENSITE	d	PRODUIT EN CAUSE
très forte	4,58	Periodate (4,60)
faible	4,24	Iodate (4,27)
faible	3,95	Periodate (3,96)
faible	3,04	Iodate (3,04)
très forte	2,77	Chaux (2,76)
moyenne	2,40	Chaux (2,39)
faible	2,01	Periodate (2,012)
faible	1,97	Periodate (1,97)
faible	1,82	Periodate (1,82)
faible	1,765	Periodate (1,77)
moyenne	1,628	Periodate (1,62)

TABLEAU VIII

BAHL et SURJIT SINGH (9) ont préparé l'iodate de calcium par action du chlore sur une solution bouillante de chaux dans laquelle ils avaient dissous de l'iode. L'équation stoechiométrique est sans doute :



Ceci est à rapprocher de la formation d'iodate que nous avons observée ; en effet nous avons de la chaux avec des traces d'eau, de l'iode et un oxydant, O_2 remplaçant Cl_2 .

2) Différence de réactivité des deux chaux

Elle peut avoir plusieurs causes :

- la surface spécifique de la chaux Merck serait nettement inférieure : il n'en est rien. Les mesures de surfaces spécifiques faites suivant la méthode B.E.T. à l'azote ont donné des résultats sensiblement égaux pour les deux produits ($27 \text{ m}^2/\text{g}$).
- la présence d'impuretés comme CO_2 , H_2O et des sels alcalins peut inhiber ou accélérer la réaction. Les teneurs sont les suivantes :

sel impureté	CaO Merck	CaO préparée
CO_2	0	2 % environ
H_2O	traces	traces
oxydes alcalins	3 % maximum	0

La présence de CO_2 devrait inhiber la réaction par suite de la formation d'une couche de carbonate : en fait c'est la chaux qui en contient le plus, qui est la plus active.

L'eau n'intervient pas dans la différence de réactivité puisqu'elle est présente à l'état de traces dans les deux produits. De toutes façons à 550°C la chaux est totalement déshydratée et à cette température l'écart de rendement en 24 heures est de 46 %.

Les oxydes alcalins, enfin, devraient favoriser la réactivité de la chaux qu'ils rendent plus poreuse et plus friable (10). Ils peuvent aussi donner des peroxydes, substances très oxydantes qui aideraient à la formation de paraperiodate.

- le mode de préparation reste la seule explication possible : de nombreux auteurs ont montré l'influence de la température et du temps de calcination dans la formation de la chaux, ainsi que de la vitesse avec laquelle cette température est atteinte. Il est bien évident que pour décarbonater complètement un morceau de marbre de $0,5 \text{ cm}^3$ (granulométrie du produit commercial) il faut chauffer beaucoup plus longtemps que pour la poudre microcristalline du sel de calcium utilisé. Il en résulte que, bien que les surfaces spécifiques soient à peu près identiques, les grosseurs des pores et des grains diffèrent nettement. L'action de la molécule d'iode (bien plus grosse que celle de l'azote employée pour la méthode BET) ne sera pas la même car elle ne pourra en effet pénétrer dans tous les pores. Cette action sera d'autant plus facile que le solide aura des pores plus gros et des grains plus fins comme c'est le cas pour la chaux que nous avons préparée.

ETUDE CINETIQUE A 550°C

Nous avons alors entrepris une étude cinétique à température constante ($T = 550^\circ\text{C}$) avec les mêmes produits pour bien nous assurer de la similitude des réactions (IV,4) et (IV,7). A cette température nous n'avons plus aucun ennui dû à l'hygroscopicité de la chaux ou de l'iodure, l'iodate ne risque pas de se former puisque nous opérons à une température supérieure à sa température de décomposition dans les conditions où nous nous trouvons ; enfin la vitesse de réaction est assez grande.

Les deux courbes pour CaI_2 et la "chaux préparée" coïncident bien (figure 19). Le fait que la troisième courbe soit fort différente confirme les hypothèses émises au paragraphe précédent pour expliquer la différence de réactivité.

CONCLUSION

Les deux réactions (IV,4) et (IV,7) ont beaucoup d'analogies :

- même allure cinétique à 550°C,
- les domaines de réactivité sont du même ordre de grandeur et situés aux environs de 350°C
- le produit final obtenu est le même.

Ceci nous permet de conclure que le schéma proposé à la fin du paragraphe précédent est bien valable :

1) Le premier stade est analogue à celui de la décomposition des iodates alcalins :



2) L'iodure de calcium est immédiatement oxydé en chaux :



3) La vapeur d'iode et l'oxygène agissent sur la chaux pour former le paraperiodate de calcium selon la réaction :



qui impose sa vitesse à la réaction de formation du paraperiodate de calcium à partir de l'iodure.

- (1) J.D. HANAWALT, H.W. RINN et L.K. FREVEL
Ind. Eng. Chem. 10 - n° 9 - p. 457
- (2) GAY-LUSSAC, Ann. Chim. Phys. 91, (1814) 60
- (3) BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. 15, (1878) 185
- (4) P. HAGENMULLER, M. RAULT et B. TANGUY
C.R. Acad. Sci. 249, (1959) 2324
- (5) RAMMELSBERG, Pogg. Ann. 44, (1834) 577
134, (1868) 368 et 499
137, (1869) 305
Ber 1, (1858) 70
J. prak. chem 103, (1868) 281 et 434
- (6) L. HACKSPILL, J. BESSON, A. HEROLD Chimie Minérale
P.U.F., 2, 1958 p. 981
- (7) LUNGE et SCHOCH, Ber 15, (1882) 1883
- (8) John P. SIMMONS et Charles F. PICKETT
J. of Am. Chem. Society 49 (1927) 701-3
- (9) R.K. BAHL et SURJIT SINGH
J. Indian. Chem. Soc. 17 (1940) 397
- (10) NODA J. Soc. Chem. Ind. Japan 40 (Suppl.) (1937) 417
J. Soc. Chem. Ind. Japan 42 (Suppl.) (1939) 265
43 (Suppl.) (1940) 40

CHAPITRE V

DETERMINATION DES CONSTANTES CHIMIQUES

I - CALORIMETRIE ISOTHERME

A) Vérification de l'étalonnage

- 1) Enthalpie de déshydratation totale du sulfate de cuivre pentahydraté.
- 2) Enthalpie de décomposition thermique du carbonate de cadmium.

B) Mesures

- 1) Enthalpie de déshydratation de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, H_2O
- 2) Enthalpie de déshydratation de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.
- 3) Enthalpie de déshydratation de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.
- 4) Enthalpie de déshydratation de $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$.
- 5) Enthalpie de transformation de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ en $\text{Ca}(\text{IO}_6)_2$.
- 6) Enthalpie de transformation de $\text{Ca}_5(\text{IO}_6)_2$ en chaux.

II - CALORIMETRIE ADIABATIQUE

A) Principe de la méthode

B) Mesures et calculs

- 1) Enthalpie de formation standard et entropie standard de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.
- 2) Enthalpie de formation standard et entropie standard de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.
- 3) Enthalpie de formation standard et entropie standard de $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$.

III - MESURE DES CHALEURS SPECIFIQUES DE L'IODATE ET DU PARAPERIODATE DE CALCIUM

- 1) Principe de la mesure.
- 2) Méthode de calcul employée par J.C. REMY
- 3) Méthode des moindres carrés.

IV - CALCUL DE L'ENTHALPIE DE FORMATION STANDARD ET DE L'ENTROPIE STANDARD DU PARAPERIODATE DE CALCIUM à partir des mesures de pressions d'équilibre.

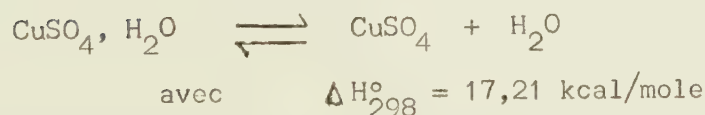
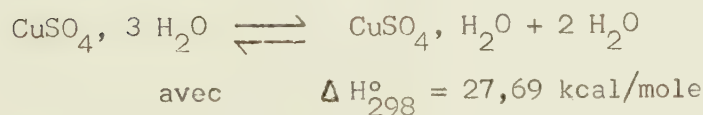
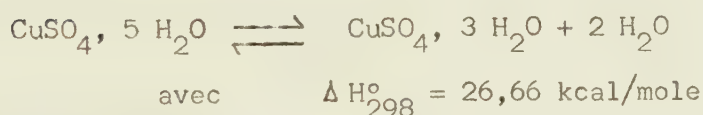
I - CALORIMETRIE ISOTHERME

A) Vérification de l'étalonnage

Nous avons recherché des composés subissant une décomposition simple, d'effet thermique bien connu et assez important (supérieur à 15 Kcal/mole). Nous pourrions ainsi nous faire une idée sur la validité de notre étalonnage à différentes températures.

- 1) Déshydratation de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. G.D. PARKES (1) signale que le sulfate de cuivre pentahydraté perd 4 molécules d'eau à une température supérieure à 100°C, la cinquième n'étant éliminée qu'au dessus de 200°C.

Les enthalpies des déshydratations successives sont calculées d'après les tables du National Bureau of Standards (N.B.S.) (2) pour chaque réaction.



L'influence des Cp est négligeable (0,1 kcal).

CONDITIONS EXPERIMENTALES :

- Produit utilisé : $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ Merck, de pureté garantie.
- Les deux essais ont été conduits en montée linéaire de $9^\circ\text{C}/\text{heure}$

RESULTATS

	Essai 1		Essai 2	
$Q^{\text{té}}$ de produit	$6,471 \cdot 10^{-3}$ mole		$5,326 \cdot 10^{-3}$ mole	
transformation	Surface (cm^2)	ΔH_{298}° (kcal/mole)	Surface (cm^2)	ΔH_{298}° (kcal/mole)
Pentahydrate $\longrightarrow$ trihydrate 100°C	95,0	23,05	84,8	24,99
Trihydrate $\longrightarrow$ monohydrate 130°C	116,5	27,90	98,0	28,52
Monohydrate $\longrightarrow$ anhydre 260°C			59,3	17,81

Les deux premières déshydratations ont lieu dans des intervalles de température qui se recoupent légèrement : ceci explique la valeur plus faible que ne la prévoit le calcul pour la première et plus forte pour la seconde.

Il faut donc raisonner sur l'enthalpie totale de ces 2 transformations.

Valeur théorique : 54,35 kcal/mole

Valeurs trouvées : 50,95 kcal/mole (essai 1)

53,51 kcal/mole (essai 2)

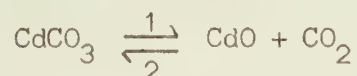
Les écarts de 7 % et 1,6 % sont normaux pour des mesures calorimétriques. L'enthalpie trouvée pour la transformation du monohydrate en sel anhydre coïncide assez bien avec la valeur théorique (écart 3,5 %).

Remarque :

Les pertes de poids observées diffèrent de moins de 0,2 % des pertes de poids théoriques.

2) Décarbonatation de CdCO_3 à 375°C (648°K)

La chaleur mise en jeu par la réaction :



a été calculée d'après les données des tables du N.B.S. (2)
dans le sens 1 :

$$\Delta H_{298}^\circ = 23,87 \text{ kcal/mole.}$$

L'ignorance de la chaleur spécifique de CdCO_3 nous empêche de
calculer le $\Delta H_{648^\circ\text{K}}^\circ$

Par ailleurs CENTNERSZWER et ANDRUSOW (3) ont déterminé l'enthalpie de formation de CdCO_3 à partir de CO_2 et CdO , ce qui entraîne pour la réaction dans le sens 1 :

$$\Delta H_{298}^\circ = 23,27 \text{ kcal/mole}$$

L'accord de ces deux valeurs est très bon.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

- Produit : CdCO_3 BILLAULT
- chauffage : montée linéaire de $9^\circ/\text{heure}$.

RESULTATS

Essai	Nb de moles	S (cm^2)	ΔH_T° (kcal/mole)	écart avec $\Delta H_{\text{N.B.S.}}^\circ$
1	$1,204 \cdot 10^{-2}$	168,4	24,05	1 %
2	$6,65 \cdot 10^{-3}$	96,3	24,90	4,3 %

L'accord est satisfaisant.

B - MESURES DES ENTHALPIES DE TRANSFORMATION DES PRODUITS ETUDIES

- 1) Déshydratation de l'iodate de calcium hexahydraté en monohydrate :
nous avons toujours observé, comme pour l'A.T.D. (cf chapitre III),
2 pics bien distincts : le premier à 50°C, le second à 100°C.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

- Montée linéaire de température 9°C/h,
- Essais 1 ; 2 ; 3 ; avec le sel précipité,
- Essai 4 avec le sel cristallisé.

RESULTATS

Essais	Nb de moles	S totale (cm ²)	ΔH_{298}° (kcal/ mole)
1	$3,578 \cdot 10^{-3}$	155,9	69,71
2	$2,948 \cdot 10^{-3}$	120,0	65,12
3	$2,872 \cdot 10^{-3}$	113,5	63,23
4	$3,525 \cdot 10^{-3}$	144,2	65,45

L'intervalle de température dans lequel nous opérons n'étant que de 100°C, nous avons négligé l'influence des chaleurs spécifiques.

$$\underline{\Delta H_{298}^{\circ} \text{ moyen} = 65,87 \text{ kcal/mole}}$$

Remarque :

Le calcul effectué à partir des données expérimentales de l'équilibre



a donné (ch. III) :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 62,00 \text{ kcal/mole}$$

L'accord entre ces deux résultats est satisfaisant.

2) Déshydratation de l'iodate de calcium monohydraté

Essai	Nb de moles		S (cm ²)	ΔH_{298}° (kcal/mole)
1	$3,423 \cdot 10^{-3}$	montée de 9°/h	17,1	7,74
2	$2,748 \cdot 10^{-3}$	montée de 9°/h	12,8	7,21
3	$8,224 \cdot 10^{-3}$	palier à 150°C	62,35	11,75
4	$3,373 \cdot 10^{-3}$	montée 15°/h	25,70	11,81

La déshydratation a toujours eu lieu aux environs de 150°C. Les deux premiers essais donnent des valeurs faibles et les surfaces correspondantes enregistrées sont très étalées : ceci vient du fait que nous sommes partis d'un produit précipité, mal cristallisé, qui commence à perdre son eau dès 110°C (cf. Ch. III).

Nous avons donc intérêt à opérer soit en palier à $T = 150^{\circ}\text{C}$, soit avec une vitesse de montée en température plus importante, 15°/h.

Nous en déduisons l'enthalpie de déshydratation du monohydrate en effectuant la moyenne des résultats des essais 3 et 4.

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 11,78 \text{ kcal/mole.}$$

3) Déshydratation de l'iodate de baryum monohydraté

Les enthalpies de formation de l'iodate de baryum monohydraté (4) et anhydre (3) sont connues.

Nous avons ainsi le moyen de vérifier si nos deux méthodes calorimétriques sont valables (cf. paragraphe suivant : calorimétrie adiabatique). D'après ces données la chaleur de déshydratation serait égale à :

$$H_{298}^{\circ} = -\Delta H_{298}^{\circ} \text{ Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \Delta H_{298}^{\circ} \text{ Ba}(\text{IO}_3)_2 + \Delta H_{298}^{\circ} \text{ H}_2\text{O gaz}$$

$$H_{298}^{\circ} = 319,6 - 249,5 - 57,79$$

$$\underline{\Delta H_{298}^{\circ} = 12,3 \text{ kcal/mole}}$$

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le produit employé est le précipité obtenu en mélangeant deux solutions de KIO_3 et de BaCl_2 . La méthode de purification est la même que pour $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$.

Nous avons profité de ces mesures pour étudier l'influence de la vitesse de chauffe sur la valeur de la chaleur de déshydratation obtenue avec un produit microcristallin. Température de réaction: 160°C .

Essai	Nb de mole	Montée de température	S (cm^2)	ΔH_{298}° (kcal/mole)
1	$4,18 \cdot 10^{-3}$	$9^\circ/\text{h}$	24,25	9,0
2	$3,952 \cdot 10^{-3}$	$15^\circ/\text{h}$	26,83	10,52
3	$3,960 \cdot 10^{-3}$	$25^\circ/\text{h}$	29,90	11,70
4	$4,538 \cdot 10^{-3}$	$33^\circ/\text{h}$	34,23	11,70

Pour le mode de chauffage nous arrivons à la même conclusion que pour la détermination de la valeur de l'enthalpie de déshydratation de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$: une valeur exacte de la variation d'enthalpie n'est obtenue que pour des vitesses de chauffe élevées.

La valeur trouvée est à 5 % près celle calculée. Il faut cependant remarquer que les deux mesures indiquées dans la littérature ont été faites indépendamment l'une de l'autre et à des époques assez éloignées.

$$\underline{\Delta H_{298}^\circ = 11,7 \text{ kcal/mole}}$$

4) Déshydratation de l'iodate de strontium monohydraté

Produit employé : précipité obtenu en mélangeant deux solutions de KIO_3 et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. La purification du produit est la même que pour $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$.

Tous les essais ont été faits à 160°C en palier de température sauf le dernier (montée $25^\circ/\text{heure}$).

RESULTATS

Essai	Nb de mole	S (cm ²)	ΔH_{298}° (kcal/mole)
1	$3,696 \cdot 10^{-3}$	26,70	11,38
2	$3,717 \cdot 10^{-3}$	27,0	11,26
3	$3,389 \cdot 10^{-3}$	23,3	10,65
4	$3,968 \cdot 10^{-3}$	29,1	11,36

La moyenne arithmétique des essais 1, 2 et 4 nous donne :

$$\underline{\Delta H_{298}^{\circ} = 11,3 \text{ kcal/mole}}$$

5) Décomposition de l'iodate de calcium en paraperiodate, iode et oxygène

Nous voulons déterminer la chaleur de la réaction globale suivante (cf. Ch. IV) :

$$5 \text{ Ca}(\text{IO}_3)_2 \longrightarrow \text{Ca}_5(\text{IO}_6)_2 + 4 \text{ I}_2 + 9 \text{ O}_2$$

Le produit de départ est l'iodate de calcium anhydre. Nous opérons à température fixe : 580°C (851°K).

RESULTATS N exprime le nombre de moles de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$. ΔH_{853}° correspond à la décomposition de une mole. Pour avoir le ΔH_{853}° de la réaction ci-dessus nous multiplierons par cinq.

Essai	N.10 ³	S (cm ²)	ΔH_{853}° (kcal/mole)
1	3,172	115,5	71,09
2	3,368	125,1	72,74
3	3,255	119,0	71,58
4	2,367	88,6	72,75

$$\underline{\Delta H_{853}^{\circ} \text{ moyen} = 72,40 \text{ kcal/mole}}$$

$$\underline{\Delta H_{853}^{\circ} \text{ réaction} = 362,0 \text{ kcal/mole}}$$

6) Décomposition du paraperiodate de calcium en chaux, iode et oxygène

Nous voulons déterminer l'enthalpie de la réaction suivante (cf. Ch. IV).



Le produit de départ est le paraperiodate de calcium obtenu par calcination jusqu'à poids constant de l'iodate à 650°C.

Nous opérons à température fixe, soit 850°C (1123°K).

RESULTATS

Essai	N	S cm ²	ΔH_{1123}° Kcal/mole
1	$0,549 \cdot 10^{-3}$	41,5	170,54
2	$0,707 \cdot 10^{-3}$	54,6	174,20
3	$0,808 \cdot 10^{-3}$	67,5	173,19
4	$0,659 \cdot 10^{-3}$	51,6	176,70
5	$1,304 \cdot 10^{-3}$	97,2	168,40
6	$0,925 \cdot 10^{-3}$	73,0	178,25

$$\underline{\Delta H_{1123}^\circ = 173,5 \text{ kcal/mole}}$$

II - CALORIMETRIE ADIABATIQUE

A) Principe de la méthode :

J. H. STERN, R. PARKER, L.S. PEAK et W.V. VOLLAND (5) ont déterminé les enthalpies de formation des iodates faiblement solubles d'argent, de thallium, de plomb et de baryum. Nous avons repris le principe de leur méthode pour l'adapter à l'appareillage dont nous disposions et pour déterminer les enthalpies de formation standard de l'iodate de calcium hexahydraté, de l'iodate de baryum monohydraté et de l'iodate de strontium monohydraté.

Pour faciliter l'exposé, prenons comme exemple l'iodate de calcium et nous étendrons le raisonnement aux deux autres composés. La littérature donne les enthalpies de formation standards des ions IO_3^- et Ca^{++} (2) ainsi que celle de l'eau à l'état liquide (2). La mesure de la quantité de chaleur mise en jeu quand on réunit ces deux ions en solution aqueuse à 25°C pour former l'iodate de calcium hexahydraté $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, les corrections dues aux enthalpies de dilution étant faites (2), permet de calculer l'enthalpie de formation standard de ce composé :

$$\Delta H_{298}^\circ \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = \Delta H_{298}^\circ \text{Ca}^{++} + 2 \Delta H_{298}^\circ \text{IO}_3^- + 6 \Delta H_{298}^\circ \text{H}_2\text{O liq} \\ + \Delta H_{298}^\circ \text{précipitation} \quad (\text{V},1)$$

avec

$$\Delta H_{298}^\circ \text{précipitation} = \Delta H_{298}^\circ \text{réaction(mesuré)} - \Delta H_{298}^\circ \text{dilutions} \quad (\text{V},2)$$

L'étude de la déshydratation au microcalorimètre haute température (cf. paragraphe précédent) permet dans un deuxième temps de calculer l'enthalpie de formation de l'iodate de calcium anhydre puisque :

$$\Delta H_{298}^\circ \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 = \Delta H_{298}^\circ \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} - 6 \Delta H_{298}^\circ \text{H}_2\text{O gaz} + \Delta H_{298}^\circ \text{déshydratation}$$

Nous employons la même méthode pour déterminer les enthalpies de formation de l'iodate de baryum et de l'iodate de strontium.

B) MESURES ET CALCULS

1) Enthalpie de formation standard et entropie standard de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$

a) Enthalpie de formation de l'hexahydrate

- contenu de l'ampoule : environ 20 ml d'une solution de nitrate de calcium à 150 grammes par litre.

- liquide du récipient calorimétrique : 250 ml de solution d'iodate de potassium à 45 grammes par litre.

Après l'essai, nous recueillons l'iodate de calcium hexahydraté (cf. Ch. II) mélangé aux débris de l'ampoule, sur un filtre en verre fritté. Nous desséchons à 200°C et pesons. Après dissolution du produit dans l'acide nitrique 4 N, lavage et nouvelle dessiccation, nous pesons à nouveau. La différence de poids est celle de l'iodate de calcium anhydre : d'où le nombre N de moles mises en jeu. La chaleur de réaction par mole sera donnée par la formule

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ réaction} = - \frac{Q \times T}{N} \quad (\text{V},4)$$

Q est la valeur en eau (1735 calories), à laquelle il faut ajouter la différence de capacité calorifique entre l'ampoule d'acide sulfurique (2 ml en moyenne) et l'ampoule de solution (25 ml en moyenne). C'est pourquoi nous prendrons comme valeur de Q 1760 cal.

Poids iodate anhydre	$N \cdot 10^2$	ΔT	$\Delta H \text{ react.}$ (kcal/mole)
6,7077	1,72	0,230	23,5
7,3218	1,875	0,250	23,5
4,6973	1,205	0,155	22,7

$$\underline{\underline{H_{298}^{\circ} \text{ réaction} = - 23,2 \text{ kcal/mole}}}$$

Pour accéder à l'enthalpie de précipitation il faut tenir compte de l'enthalpie de dilution du nitrate de calcium qui nous est donnée par les tables du N.B.S. (2). Les variations de concentration de l'iodate de potassium pendant les essais ne donnent lieu à aucun effet thermique décelable.

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ dilution} = 0,745 \text{ kcal/mole}$$

D'après la formule (2) nous avons :

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ précipitation} = - 23,2 - 0,745 = - 23,945 \text{ kcal/mole.}$$

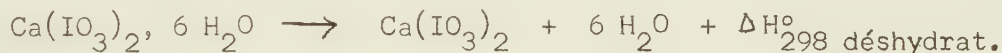
Nous pouvons facilement calculer l'enthalpie de formation de l'hexahydrate d'après (V,1)

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ hexahydrate} = - 129,77 + 2 (-54,8) + 6 (-68,3174) - 23,945$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ Ca(IO}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O} = - 673,2 \text{ kcal/mole}$$

b) Enthalpie standard de formation de l'iodate de calcium anhydre

Nous pourrions la calculer si nous connaissons l'enthalpie de déshydratation correspondant à la réaction globale.

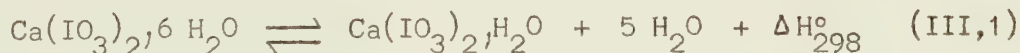


puisque

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ Ca(IO}_3)_2 = \Delta H_{298}^{\circ} \text{ Ca(IO}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O} - 6 \Delta H_{298}^{\circ} \text{ H}_2\text{O} + \Delta H_{298}^{\circ} \text{ déshydrat.}$$

Deux méthodes sont possibles :

1) Etudier les deux équilibres successifs :



nous avons pu calculer le ΔH_{298}° (III,1) (cf. Ch. III) mais pas le ΔH_{298}° (III,2) par suite de l'imprécision de nos mesures.

2) Mesurer au calorimètre les enthalpies des deux déshydratations (cf. paragraphe calorimétrie isotherme). Les résultats sont les suivants :

$$\Delta H_{298}^{\circ} (1) = 65,87 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} (2) = 11,78 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ désh.} = 77,65 \text{ kcal/mole}$$

L'équation (V,3) s'écrit donc :

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ Ca}(\text{IO}_3)_2 = - 673,92 + 346,78 + 77,65$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ Ca}(\text{IO}_3)_2 = - 249,49 \text{ kcal/mole.}$$

c) Calcul de l'entropie standard de formation de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$:

N.P. ZHUK (7) a déterminé l'énergie libre standard de formation de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ qui est égale à $- 204,77 \text{ kcal/mole}$.

Puisque

$$\Delta S_{298}^{\circ} = - \frac{-\Delta G_{298}^{\circ} + \Delta H_{298}^{\circ}}{T} = \frac{- 249 \ 490 + 204 \ 770}{298}$$

La variation d'entropie de la réaction de formation de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ à partir des éléments est donc $\Delta S_{298}^{\circ} = - 150,06 \text{ u.e.s.}$

L'entropie standard s'en déduit facilement :

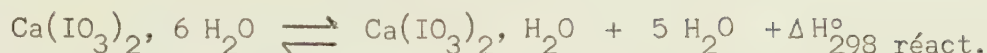
$$S_{298}^{\circ} \text{ Ca}(\text{IO}_3)_2 = \Delta S_{298}^{\circ} \text{ Ca}(\text{IO}_3)_2 + S_{298}^{\circ} \text{ Ca} + S_{298}^{\circ} \text{ I}_2 + 3 S_{298}^{\circ} \text{ O}_2$$

$$= - 150,06 + 9,95 + 27,9 + 3 \times 49$$

$$S_{298}^{\circ} \text{ Ca}(\text{IO}_3)_2 = 34,79 \text{ u.e.s.}$$

Enthalpie standard de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

En considérant l'équilibre



nous pouvons écrire :

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ réact} = \Delta H_{298}^{\circ} \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \Delta H_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O gaz} - \Delta H_{298}^{\circ} \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} &= \Delta H_{298}^{\circ} \text{réact.} - 5 \Delta H_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O gaz} + \Delta H_{298}^{\circ} \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \\ &= 65,87 + 5 \times 57,79 - 673,2 \end{aligned}$$

$$\underline{\underline{\Delta H_{298}^{\circ} \text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = - 318,38 \text{ kcal/mole}}}$$

2) Enthalpie de formation standard et entropie standard de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$

Nous avons opéré exactement de la même façon que pour l'iodate de calcium pour préparer l'iodate de baryum mais c'est le monohydrate qui a précipité.

- contenu de l'ampoule : 20 ml d'une solution de bromure de baryum à 700 g/l.
- liquide du récipient calorimétrique 250 ml d'une solution d'iodate de lithium à 88 g/l. (Le nitrate de baryum est peu soluble et le chlorure forme des sels doubles avec l'iodate qui précipite (8)).

RESULTATS

Poids d'iodate anhydre	$N \cdot 10^2$	ΔT	$-\Delta H \text{ réaction (kcal/mole)}$
11,342	2,338	0,185	13,95
13,288	2,730	0,215	13,85
12,960	2,661	0,210	13,88

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O} = \Delta H_{298}^{\circ} \text{Ba}^{++} + 2 \Delta H_{298}^{\circ} \text{IO}_3^- + \Delta H_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O} + \Delta H_{\text{précipit.}}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{précipit.} = \Delta H_{298}^{\circ} \text{réact.} - \Delta H_{298}^{\circ} \text{dilution}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{dilution} = -0,25 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{précipita.} = -13,89 + 0,25 = -13,64 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O} = -128,67 + 2(-54,8) - 68,3174 - 13,64$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O} = -320,3 \text{ kcal/mole}$$

CHROUSTCHOFF (4) donne - 319,6 kcal/mole.

L'enthalpie de déshydratation de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ anhydre a été trouvée égale à :

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{déshyd.} = 11,70 \text{ kcal/mole}$$

Nous calculons facilement $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = \Delta H_{298}^{\circ} \text{déshy.} + \Delta H_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O gaz} - \Delta H_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = 11,70 + 57,79 - 320,32$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = -250,8 \text{ Kcal/mole}$$

STERN, PARKER, PEAK et VOLLAND (5) ont trouvé - 249,5 kcal/mole ; ayant opéré suivant des conditions très semblables aux nôtres, ils ont précipité directement l'iodate anhydre, ce que nous ne sommes pas parvenus à réaliser.

$$\text{Connaissant } \Delta G_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = -210,94 \text{ kcal/mole} \quad (7)$$

le calcul de $\Delta S_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ est facile.

$$\Delta S_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = \frac{250 \cdot 830 + 210 \cdot 940}{298} = -133,8 \text{ u.e.s.}$$

$$S_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = \Delta S_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 + S_{298}^{\circ} \text{I}_2 + 3 S_{298}^{\circ} \text{O}_2 + S_{298}^{\circ} \text{Ba}$$

$$S_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = -133,8 + 27,9 + 3 \cdot 49,02 + 16 = 57,16$$

$$S_{298}^{\circ} \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = 57,1 \text{ u.e.s.}$$

3) Enthalpie de formation standard de $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$

- contenu de l'ampoule : 20 ml d'une solution de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ à 400 g/l.
- liquide du récipient calorimétrique : 250 ml d'une solution de KIO_3 à 45 g/l.

Dans ces conditions c'est le monohydrate de l'iodate de strontium qui précipite.

RESULTATS

Poids d'iodate anhydre	$N \cdot 10^2$	ΔT	ΔH réaction
10,514	2,403	0,129	9,44
9,834	2,145	0,111	9,12
10,570	2,416	0,140	10,20
10,544	2,410	0,137	10,00

Valeur moyenne : 9,69 kcal

$$\Delta H_{298}^\circ \text{Sr}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O} = \Delta H_{298}^\circ \text{Sr}^{++} + 2 \Delta H_{298}^\circ \text{IO}_3^- + \Delta H_{298}^\circ \text{H}_2\text{O} + \Delta H_{298}^\circ \text{précip.}$$

$$\Delta H_{298}^\circ \text{précipitation} = \Delta H_{298}^\circ \text{réaction (mesurée)} - \Delta H_{298}^\circ \text{dilution}$$

Or les tables du N.B.S. donnent :

$$\Delta H_{298}^\circ \text{dilution} = + 2,10 \text{ kcal/mole}$$

D'où

$$\Delta H_{298}^\circ \text{précipitation} = - 9,69 - 2,10 = - 11,79 \text{ kcal/mole.}$$

$$\Delta H_{298}^\circ \text{Sr}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O} = - 130,38 - 254,8 - 68,31 - 11,79$$

$$\underline{\underline{\Delta H_{298}^\circ \text{Sr}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O} = - 320,1 \text{ kcal/mole}}}$$

L'enthalpie de déshydratation de $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ anhydre a été trouvée égale à

$$\underline{\Delta H_{298}^{\circ} \text{ déshydrat} = 11,3 \text{ kcal/mole}}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 = \Delta H_{298}^{\circ} \text{ déshy.} + \Delta H_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O gaz} - \Delta H_{298}^{\circ} \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 = 11,33 + 57,79 - 320,08 = -250,96 \text{ kcal/mole}$$

$$\underline{\Delta H_{298}^{\circ} \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 = -250,9 \text{ kcal/mole}}$$

N.P. ZHUK (7) ne donne pas l'énergie libre standard de $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$. Pour avoir un ordre de grandeur nous l'avons calculée à l'aide de sa méthode.

$$\Delta G_{298}^{\circ} \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 = \Delta G_{298}^{\circ} \text{Sr}^{++} + 2 \Delta G_{298}^{\circ} \text{IO}_3^- + 2,3 \text{ RT Log}_{10} L \text{Sr}(\text{IO}_3)_2$$

où L est le produit de solubilité de l'iodate de strontium.

Si, en solution aqueuse, l'iodate de strontium se dissocie intégralement en ions Sr^{++} et IO_3^- nous pouvons écrire :

$$L = [\text{Sr}^{++}] [\text{IO}_3^-]^2$$

et en appelant x la solubilité en mole par litre du produit :

$$L = 4 x^3$$

La seule valeur connue est donnée par le "Handbook of Chemistry and Physics"
solubilité de $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ à 15°C = 0,3 g/litre

on en déduit $L = 1,29 \cdot 10^{-9}$

$$\Delta G_{298}^{\circ} \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 = -133\,200 - 2 \cdot 32\,400 + 4,57 \cdot 298 \cdot \log_{10} 1,29 \cdot 10^{-9} \text{ cal/mole}$$

$$\underline{\Delta G_{298}^{\circ} \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 = -210,1 \text{ kcal/mole}}$$

Calculons maintenant S_{298}° :

$$S_{298}^{\circ} \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 = - \frac{250\,960 + 210\,000}{298} = - \frac{40\,680}{298} = -137,114 \text{ u.e.s.}$$

$$S_{298}^{\circ} \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 = + \Delta S_{298}^{\circ} \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 + S_{298}^{\circ} \text{I}_2 + 3 S_{298}^{\circ} \text{O}_2 + S_{298}^{\circ} \text{Sr}$$

$$S_{298}^{\circ} \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 = -137,114 + 27,9 + 3 \cdot 49,02 + 13,0$$

$$\underline{S_{298}^{\circ} \text{Sr}(\text{IO}_3)_2 = 50,8 \text{ u.e.s.}}$$

III - MESURE DES CHALEURS SPECIFIQUES

Les mesures ont concerné les chaleurs spécifiques de l'iodate de calcium entre 298°K et 802°K et du paraperiodate de calcium entre 298°K et 1000°K.

1) Principe de mesure - Nous travaillons avec une nacelle en platine de poids p contenant une quantité connue I d'iodate ou de paraperiodate de calcium. L'énergie mesurée est alors la somme des énergies nécessaires pour faire passer p grammes de platine et I grammes de produit de 298°K à la température T.

Ensuite nous répétons l'expérience avec une nacelle identique à la première contenant m grammes de platine : nous faisons varier m jusqu'à ce que les 2 surfaces obtenues (cf. Ch. II) (l'une avec le produit, l'autre avec seulement du platine) soient égales.

Calcul de l'énergie nécessaire pour faire passer le produit de 298°K à la température T

Les valeurs des chaleurs spécifiques molaires en fonction de la température sont en général données par une équation de la forme

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

C_p étant donné en calories par moles et par degré.

L'énergie absorbée pour faire passer une mole du produit de 298°K à la température T est

$$W = \int_{298}^T C_p dT$$

$$W = \left[aT + \frac{b}{2} T^2 - \frac{c}{T} \right]_{298}^T$$

$$\text{Soit } W = a (T-298) + \frac{b}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{c}{T} + \frac{c}{298}$$

Pour le platine :

$$a = 5,74$$

$$b = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 0,10 \cdot 10^5$$

Nous désignons par :

S_1 = l'aire de la courbe obtenue pour l'essai d'étalonnage.

S_2 = l'aire de la courbe obtenue pour l'essai avec le produit.

W_1 = l'énergie mise en jeu pour un atome gramme de platine.

W_2 = l'énergie mise en jeu pour une mole d'iodate

M_1 = la masse atomique du platine

M_2 = la masse moléculaire de l'iodate.

Le rapport $\frac{\text{ENERGIE MISE EN JEU}}{\text{AIRE DE LA COURBE}}$ étant constant, nous pouvons, pour deux essais exécutés dans les mêmes conditions de température, écrire : (avec $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ pour exemple)

$$\frac{W_1}{S_1} \times \frac{m}{M_1} = \frac{W_1}{S_2} \times \frac{p}{M_1} + \frac{W_2}{S_2} \times \frac{I}{M_2}$$

Or nous avons $S_1 = S_2$. D'où

$$\frac{W_1}{M_1} (m - p) = \frac{W_2 \times I}{M_2}$$

Soit

$$W_2 = \left[5,74 (T-298) + \frac{1,34 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{10^4}{298} - \frac{10^4}{T} \right] \frac{m - p}{I} \times \frac{M_2}{M_1}$$

2) Méthode de J.C. REMY (9) : Interprétation graphique

Nous avons obtenu 21 valeurs de $W_{\text{Ca}(\text{IO}_3)_2}$ que nous avons portées sur un graphique en fonction de T (figure 20). Pour appliquer cette méthode nous avons été obligé de ne prendre que 8 points assez espacés (tous les 50° environ) et semblant bien s'aligner sur la courbe. Pour le paraperiodate nous n'avons fait que 6 mesures et nous avons utilisé toutes les valeurs obtenues.

Sur un graphique de coordonnées C_p et T , les valeurs des énergies obtenues sont représentées par des aires. Dans un premier temps, nous admettons que C_p est constant entre 298°K et la première valeur T_1 de la température à laquelle nous opérons. Ainsi :

$\int_{298}^{T_1} \text{CpdT}$ sera représenté par le rectangle ABCD de côtés $T_1 - 298$ et Cp .

Pour obtenir le Cp correspondant à T_2 nous admettons qu'entre T_1 et T_2 Cp varie linéairement. Comme

$$\int_{298}^{T_2} \text{CpdT} = \int_{298}^{T_1} \text{CpdT} + \int_{T_1}^{T_2} \text{CpdT}$$

T_2
 T_1 CpdT sera représenté soit par un rectangle si Cp n'a pas changé, soit par un trapèze CDEF si Cp a varié et ainsi de suite.

Dans le tableau IX nous avons rassemblé les calculs des Cp moyens entre deux températures (colonne 7). Comme le montre la figure 21, il est facile de passer du rectangle obtenu CDEF au trapèze CDEF de même surface grâce à cette valeur de Cp .

TABLEAU N° IX : Iodate de calcium

1	2	3	4	5	6	7
essai	T°K	m grammes	I grammes	$W_{\text{Ca}(\text{IO}_3)_2}$ calories	$\frac{W_{T_n} - W_{T_{n-1}}}{T_n - T_{n-1}}$	Cp moyen entre T_n et $T_n - 1$
1	326	8,594	0,880	1230	1230/28	43,9
2	419	9,2506	1,0749	5312	4078/93	43,9
3	495	8,8942	0,9191	8888	3576/76	47
4	560	8,619	0,880	12000	3112/65	47,9
5	594	8,660	0,878	13515	1515/34	44,7
6	650	8,605	0,878	15990	2475/56	44,2
7	709	8,550	0,874	18611	2621/59	44,5
8	802	8,540	0,877	22739	4128/93	44,3

P a toujours été égal à 5,500 grammes

TABEAU n° X : Paraperiodate de calcium (figure 22)

1	2	3	4	5	6	7
Essai	T°K	m gramme	I gramme	$W_{Ca(IO_6)_2}$ calories	$\frac{W_{T_n} - W_{T_{n-1}}}{T_n - T_{n-1}}$	Cp moyen entr Tn et Tn-1
1	405	7,885	0,504	10593	10593/107	99,00
2	535	7,871	0,504	23571	12978/130	99,83
3	653	7,871	0,504	35684	12113/118	102,65
4	797	7,871	0,504	50837	15153/144	105,23
5	937	7,1961	0,360	65913	15076/140	107,68
6	1000	7,871	0,504	72914	7001 / 63	111,12

P a toujours été égal à 5,498 grammes

Détermination de a, b et c

Pour déterminer les coefficients a, b et c d'une équation de la forme

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

nous considérons les milieux des segments obtenus sur les figures 21 et 22.

Pour l'iodate : $43,9 = a + 372 b + \frac{c}{(372)^2}$

$$47 = a + 457 b + \frac{c}{(457)^2}$$

$$47,9 = a + 526 b + \frac{c}{(526)^2}$$

$$44,7 = a + 577 b + \frac{c}{(577)^2}$$

$$44,5 = a + 680 b + \frac{c}{(680)^2}$$

Nous trouvons :

$$\underline{C_p = 69,02 - 3,13 \cdot 10^{-2} T - 17,11 \cdot 10^5 T^{-2}}$$

Connaissant alors Cp en fonction de T nous pouvons calculer $\int^T C_p dT$ et nous trouvons un écart maximum de 2,5 % avec les 8 valeurs choisies, mais il devient plus important pour les autres (10 % pour la valeur n°3).

C_p iodate

A

D'

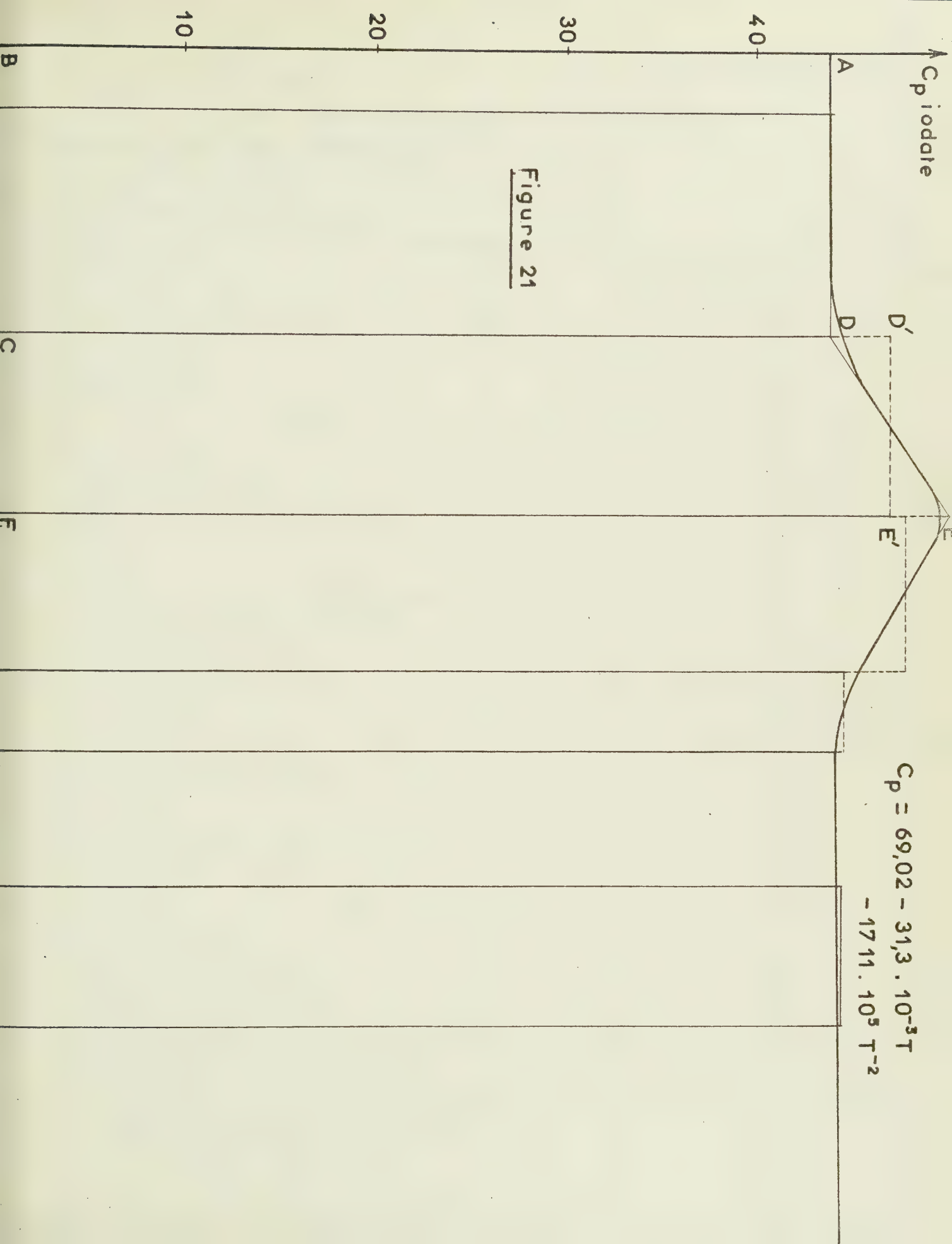
D

E'

$$C_p = 69,02 - 31,3 \cdot 10^{-3} T$$

$$- 17,11 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Figure 21



C_p parapériodate

$$C = 84,65 + 2,64 \cdot 10^{-2} T + 6,64 \cdot 10^{-5} T^2$$

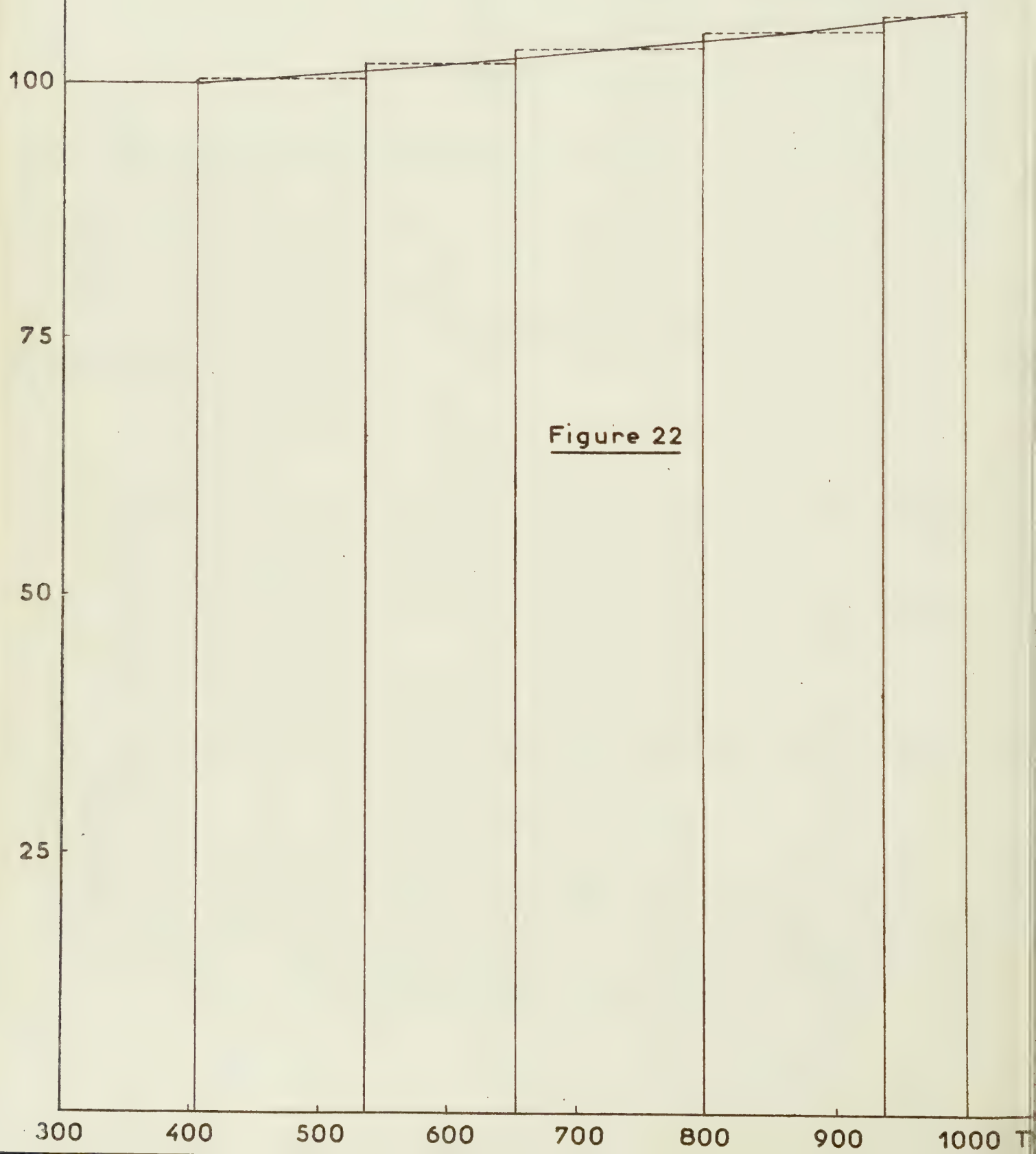


Figure 22

b) Pour la paraperiodate

$$99 = a + 352 b + \frac{c}{(352)^2}$$

$$99,83 = a + 470 b + \frac{c}{(470)^2}$$

$$105,25 = a + 725 b + \frac{c}{(725)^2}$$

$$111,12 = a + 969 b + \frac{c}{(969)^2}$$

Nous trouvons :

$$\underline{C_p = 84,65 + 2,64 \cdot 10^{-2} T + 6,64 \cdot 10^5 T^{-2}}$$

Nous faisons la même vérification que dans le cas de l'iodate et nous trouvons un écart maximum avec les valeurs expérimentales inférieur à 1 %.

3) Méthode des moindres carrés :

Dans la méthode précédente nous ne pouvions utiliser toutes les valeurs obtenues puisqu'en fin de calcul nous n'avions que 3 inconnues à trouver a, b et c mais beaucoup plus d'équations disponibles. (21 dans le cas de l'iodate, 6 dans le cas du paraperiodate). Ceci nous a conduit à reprendre nos calculs avec la méthode des moindres carrés.

Il convient de remarquer également que la loi de variation de la chaleur spécifique n'est pas obligatoirement de la forme :

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

Trois possibilités :

a) $C_p = a$ ou $W = aT$

Il suffit de prendre

$a_{\text{moyen}} = \frac{W_{\text{moyen}}}{T_{\text{moyen}}}$ puis de calculer $Z = W - a_m T$ et de vérifier que les valeurs de Z trouvées sont réparties au hasard.

Sinon, c'est à dire si la répartition semble suivre une autre loi, il conviendra d'essayer les possibilités suivantes.

$$b) \quad C_p = a + bT \quad \text{ou} \quad W = aT + \frac{b}{2} T^2$$

Dans ce cas nous devons tracer la courbe représentant la nouvelle fonction $\frac{W}{T} = f(T)$. Si notre hypothèse est valable nous avons affaire à une droite.

c) Si les deux hypothèses précédentes ne sont pas satisfaisantes nous considéreront que la chaleur spécifique molaire varie en fonction de la température suivant la relation

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

Le calcul des incertitudes sur chaque coefficient dans la méthode des moindres carrés montrera la validité de cette hypothèse.

CALCUL POUR L'IODATE DE CALCIUM

En appliquant ce qui vient d'être dit nous avons trouvé que la forme mathématique $W = a \cdot t$

était suffisante pour rendre compte de la variation de l'énergie en fonction de la température, avec $t = T - 298$ et $a_{\text{moyen}} = 45,154$ (cf. tableau n° XI).

La condition des moindres carrés est :

$$E = \sum (W_i - W^*)^2 \text{ minimum}$$

W_i = valeur mesurée

W^* = valeur ajustée avec les calculs.

Cette condition est satisfaite pour

$$\frac{\partial E}{\partial a} = 0 \quad \text{ou} \quad \sum W_i t_i = a \sum t_i^2$$

Ce qui s'écrit sous forme matricielle

$$\left| \sum W_i t_i \right| = \left| \sum t_i^2 \right| \times |a|$$

D'après les calculs cf. tableau n° XI.

$$a = 45,136$$

$$\text{Si nous posons } R = \left| \sum t_i^2 \right| \quad \text{et} \quad R^{-1} = \left| \frac{1}{\sum t_i^2} \right|$$

Les matrices R et R^{-1} étant des matrices à une ligne et une colonne nous n'avons qu'un coefficient $\frac{1}{\sum t_i^2}$

La variance sur a , notée $S^2(a)$ est donnée par :

$$S^2(a) = \text{coefficient diagonal correspondant de } R^{-1} \times S_2^2$$

TABLEAU n° XI

N°	$T_{i_{OK}}$	t_i	W_i	t_i^2	$W_i t_i$	W	$W_i - W$	$(W_i - W)^2$
1	326	28	1230	784	34440	1263	- 33	1089
2	399	101	4525	10201	457025	4558	- 33	1089
3	419	121	5312	14641	642752	5461	- 149	22201
4	447	149	6850	22201	1020650	6725	+ 125	15625
5	448	150	6898	22500	1034700	6770	+ 128	16834
6	476	178	7984	31684	1421152	8034	- 50	2500
7	485	187	8654	34969	1618298	8439	+ 215	46225
8	489	191	8423	36481	1608793	8621	- 198	39204
9	495	197	8888	38809	1750936	8891	- 3	9
10	517	219	10017	47961	2193723	9884	+ 133	17689
11	533	235	10797	55225	2537295	10607	+ 190	36100
12	561	263	11869	69169	3121547	11870	- 1	1
13	579	281	12476	78961	3505756	12683	- 207	42849
14	594	296	13515	87616	4000440	13360	+ 155	24025
15	637	339	15113	114921	5123307	15301	- 188	35344
16	650	352	15990	123904	5628480	15888	+ 102	10404
17	709	411	18611	168921	7649121	18551	+ 60	3600
18	720	422	18978	178084	8008716	19047	- 69	4761
19	759	461	20850	212521	9611850	20807	- 43	1849
20	784	486	21834	236196	10611324	21936	- 102	10404
21	802	504	22739	254016	11460456	22748	- 9	81
		5571	251553	1839765	83040761	22		331433

S_2^2 est l'écart type de notre distribution d'erreur

$$S_2^2 = \frac{1}{n-m-1} \sum (W_i - W^*)^2$$

n est le nombre de mesures

m est le degré du polynôme sur lequel est appliquée la méthode.

Finalement ici :

$$S_{(a)}^2 = \frac{1}{\sum t_i^2} \frac{1}{19} \sum (W_i - W^*)^2$$

Résultats

$$S_2^2 = 17443 \longrightarrow S_2 = 132$$

Les mesures de W ont été faites avec une précision de :

$$W = W_i \pm \Theta S_2$$

où Θ est la variable de Student à 19 degrés de liberté, $\Theta = 2,09$

donc l'erreur au sens statistique au seuil d'acceptation de 0,95 est de :

$$132 \times 2,09 = 275$$

$$W = W_i \pm 275$$

Incertitude sur a

$$S_{(a)}^2 = \frac{17443}{1\ 839\ 765} = 9,48 \cdot 10^{-3}$$

$$S_{(a)} = 9,72 \cdot 10^{-2}$$

$$\Theta S_{(a)} = 20,3 \cdot 10^{-2}$$

finalement

$$C_{pCa(IO_3)_2} = 45,13 \pm 0,2 \text{ cal/d}^\circ/\text{mole}$$

La règle de KOPP citée par L. PAULING (10) permet de calculer approximativement la valeur de C_p à 298°K

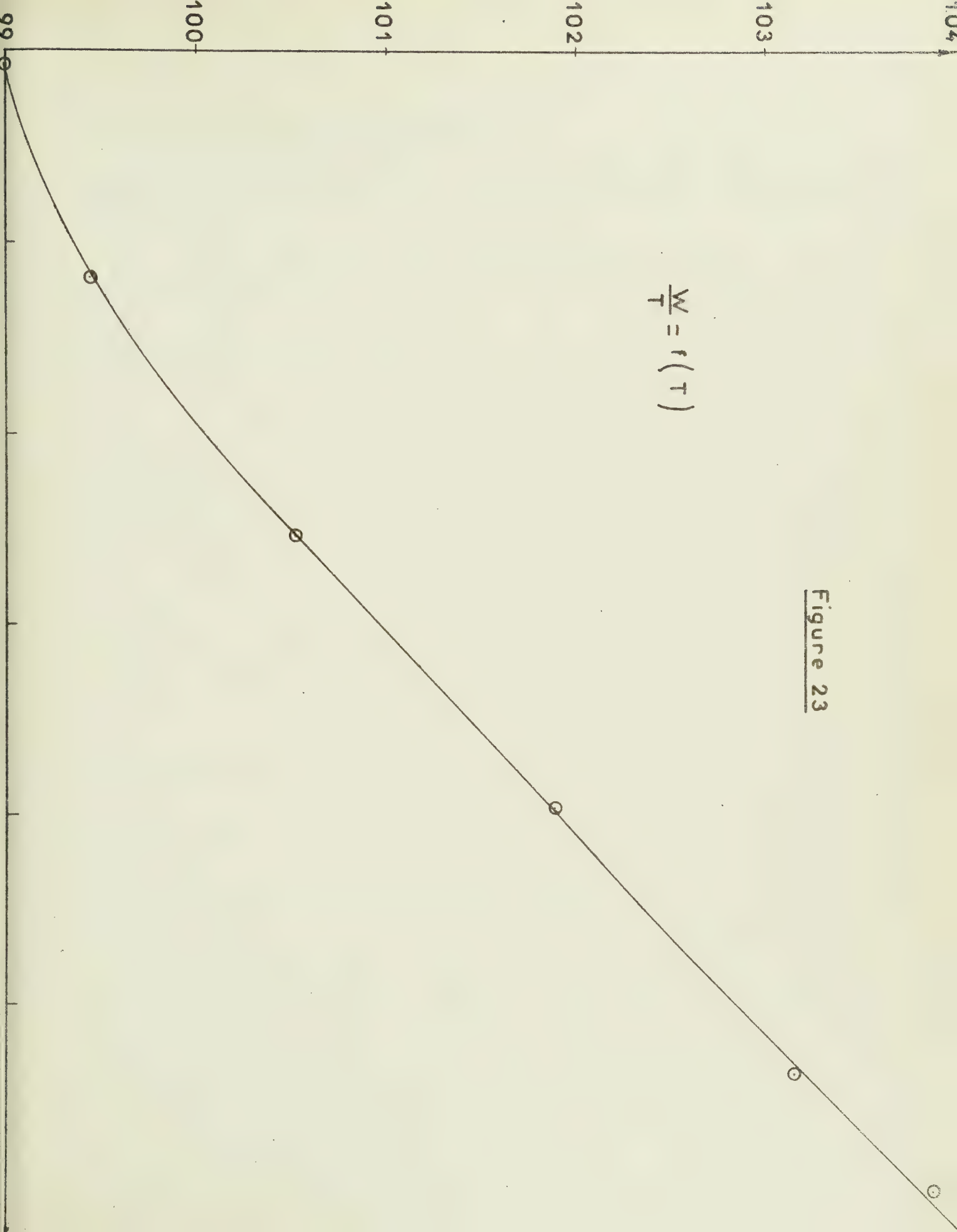
$$C_p = 3.6,2 + 6.4 = 42,6 \text{ cal/d}^\circ/\text{mole}$$

valeur qui est voisine de la nôtre (-5 %) : l'écart constaté est normal car cette règle n'est valable que pour les composés simples (oxydes et halogénures entre autres).

Dans le cas qui nous intéresse elle ne peut nous fournir qu'un ordre de grandeur.

Figure 23

$$\frac{W}{T} = f(T)$$



Calcul pour le paraperiodate de calcium

La fonction $\frac{W}{T} = f(T)$ (cf. figure 23) n'étant pas linéaire, il nous a semblé que la loi de variation de W en fonction de la température était de la forme

$$W = at + bt^2 + ct^{-1} \quad \text{avec } t = T - 298$$

en ordonnant ce polynôme

$$W = At^{-1} + Bt + Ct^2$$

La condition des moindres carrés sera :

$$E = \sum (W_i - At^{-1} - Bt - Ct^2)^2 \text{ minimum}$$

Il faut donc que :

$$a) \frac{\partial E}{\partial A} = \sum (W_i - At^{-1} - Bt - Ct^2) (-t^{-1}) = 0$$

ce qui nous donne la première équation :

$$A \sum t^{-2} + B \sum t^0 + C \sum t = \sum W_i t^{-1}$$

De même :

$$b) \frac{\partial E}{\partial B} = \sum (W_i - At^{-1} - Bt - Ct^2) (-t) = 0$$

$$A \sum t^0 + B \sum t^2 + C \sum t^3 = \sum W_i t$$

$$c) \frac{\partial E}{\partial C} = \sum (W_i - At^{-1} - Bt - Ct^2) (-t^2) = 0$$

$$A \sum t + B \sum t^3 + C \sum t^4 = \sum W_i t^2$$

Ces trois équations s'écrivent sous forme matricielle :

$$\begin{vmatrix} \sum t^{-2} & \sum t^0 & \sum t \\ \sum t^0 & \sum t^2 & \sum t^3 \\ \sum t & \sum t^3 & \sum t^4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A \\ B \\ C \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sum W_i t^{-1} \\ \sum W_i t \\ \sum W_i t^2 \end{vmatrix}$$

ou encore

$$R \cdot D = M$$

R est la matrice résolvante

D est le vecteur colonne des coefficients

M est le vecteur colonne 2ème membre.

Nous avons calculé pour chaque couple de valeurs t et W déjà données dans le tableau n° X :

$$t^2, t^3, t^4, t^{-1}, t^{-2}, W_i t^{-1}, W_i t \text{ et } W_i t^2$$

et fait les sommes Σ correspondantes que nous avons reportées dans la matrice ci-dessus (cf tableau XII).

La résolution de l'équation matricielle a donné :

$$A = 11\ 898$$

$$B = 96,9239$$

$$C = 9,79825 \cdot 10^{-3}$$

D'où

$$W = 96,92 T + 9,8 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,2 \cdot 10^{-4} T^{-1}$$

En dérivant par rapport à T

$$C_p = \frac{dW}{dT} = 96,92 + 19,6 \cdot 10^{-3} T - 0,12 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

Nous avons vérifié que nous trouvons exactement les mêmes coefficients à l'aide de l'équation matricielle suivante :

$$R^{-1} \cdot M = A$$

R^{-1} est la matrice inverse de R (tableau n° XII).

TABLEAU n° XII

$$R = \begin{vmatrix} 0,121\ 576\ 525 \cdot 10^{-3} & 6 & 2\ 5\ 3\ 9 \\ 6 & 1\ 343\ 679 & 790\ 392\ 997 \\ 2\ 5\ 3\ 9 & 790\ 392\ 997 & 490\ 751\ 656\ 245 \end{vmatrix}$$

$$M = \begin{vmatrix} 607,868\ 083 \\ 138\ 059\ 296 \\ 81\ 446\ 751\ 622 \end{vmatrix}$$

$$R^{-1} = \begin{vmatrix} 17\ 587,2349 & -474,772 \cdot 10^{-3} & 0,673\ 666 \cdot 10^{-3} \\ -474,772 \cdot 10^{-3} & 26,944\ 762 \cdot 10^{-6} & -40,940\ 265 \cdot 10^{-9} \\ 0,673\ 666 \cdot 10^{-3} & -40,940\ 265 \cdot 10^{-9} & 0,644\ 897 \cdot 10^{-10} \end{vmatrix}$$

Les valeurs de W calculées à partir de ces coefficients différent de moins de 1 pour 1000 des valeurs trouvées expérimentalement :

$$\sum (W_i - W^*)^2 = 2462$$

$$S_2^2 = \frac{1}{n-m} \sum (W - W^*)^2$$

$$S_2^2 = \frac{1}{3} \cdot 2462 = 821$$

$$S_2 = 28,7$$

La variable de Student à 3 degrés de liberté est égale à 3,182 pour un seuil d'acceptation de 0,95.

$$W_{\text{réel}} = W_i \pm \theta S_2$$

$$W_{\text{réel}} = W_i \pm 28,7 \times 3,182$$

$$\underline{W_{\text{réel}} = W_i \pm 91 \text{ calories.}}$$

Pour la première valeur, cette incertitude est inférieure à 1 % et pour la dernière elle est de l'ordre de 1°/100.

Incertitude sur A (terme en T^{-1})

$$S_{(A)}^2 = \text{coef. diagonal correspondant de } R^{-1} \times S_2^2$$

$$S_{(A)}^2 = 17\,587 \times 821$$

$$S_A = 3\,800$$

$$\text{Donc } A = 11\,898 \pm 3800,3,182$$

$$A = 11\,898 \pm 14000.$$

Ce résultat est tout à fait normal car c'est ce terme qui intervient le moins dans le calcul de W.

Ce coefficient est-il significativement différent de zéro ? Pour cela formons la variable réduite centrée : $\theta = \frac{A - 0}{S(A)} = \frac{11898}{3800} = 3,131$

Dans la table de Student à 3 degrés de liberté : $P(\theta > 2,353) < 0,10$

Nous sommes dans un domaine où il est difficile de conclure de façon sûre. Au sens statistique, c'est à dire avec le seuil que nous nous sommes fixés, soit 0,95 nous devrions considérer A non significativement différent de zéro.

Cependant, notre faible nombre de points, en particulier dans le domaine où le terme en T^{-2} intervient peut suffire à expliquer cette grande erreur sur A. En conclusion, si nous ne pouvons affirmer avec certitude que le terme en T^{-2} est nécessaire pour interpréter notre C_p , il semble que nous puissions le conserver tout du moins avec quelques réserves.

Incertitude sur B (terme en T)

$$S_{(B)}^2 = 26,944.762.10^{-6} \cdot 821$$

$$S_{(B)}^2 = 2,2121.10^{-2}$$

$$S_{(B)} = 0,148$$

$$\text{Donc } B = 96,92 \pm 3,182.0,148$$

$$\underline{B = 96,92 \pm 0,470}$$

La précision sur le terme principal est de 0,5 %.

Incertitude sur C (terme en T^2)

$$S_{(C)}^2 = 0,644\ 897 \cdot 10^{-10} \cdot 821$$

$$S_{(C)}^2 = 5,294.10^{-8}$$

$$S_{(C)} = 2,3.10^{-4}$$

$$\text{Donc } C = 0,98.10^{-2} \pm 3,182.2,3.10^{-4}$$

$$\underline{C = 9,8.10^{-3} \pm 0,2.10^{-3}}$$

La précision sur ce terme est de 2 %.

COMPARAISON DES DEUX METHODES

Nous avons déjà signalé que la méthode des moindres carrés permet le calcul des chaleurs spécifiques à pression constante à partir d'un nombre quelconque de points, tandis que la première méthode nous oblige à résoudre trois équations à trois inconnues et donc à nous limiter à trois valeurs expérimentales.

De plus, dans la méthode des moindres carrés, le calcul des incertitudes sur chaque coefficient de l'expression mathématique donnant la chaleur spécifique à pression constante en fonction de la température, montre la validité de chaque terme du polynôme : $C_p = a + bT + cT^{-2}$

Pour ces deux raisons nous avons utilisé pour la suite de nos calculs les résultats obtenus à l'aide de la méthode des moindres carrés.

IV - ETUDE DES EQUILIBRES DE DISSOCIATION

Les équilibres à étudier sont du type suivant :



où A et B représentent deux phases solides, C et D deux gaz.

La variance d'un tel système est déterminée par l'application de la relation de GIBBS

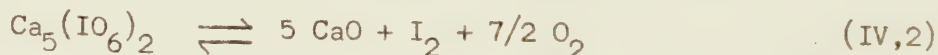
$$V = C + 2 - \varphi$$

Nous avons trois constituants indépendants ($C = 3$), deux phases solides et une phase gazeuse ($\varphi = 3$), donc :

$$V = 3 + 2 - 3 = 2$$

L'équilibre est bivariant : si la température est fixée, la pression totale d'équilibre dépendra de P_C et de P_D . Cependant, si la pression partielle de l'un des gaz et la température sont fixées, la pression partielle de l'autre gaz a une valeur bien déterminée.

C'est dans ces conditions que nous avons étudié les réactions :



Le but de cette étude est triple :

- préciser les domaines de stabilité de l'iodate et du paraperiodate de calcium,
- vérifier certains résultats calorimétriques,
- atteindre les valeurs encore inconnues de l'enthalpie de formation standard et de l'entropie standard de formation du paraperiodate de calcium.

Appareillage

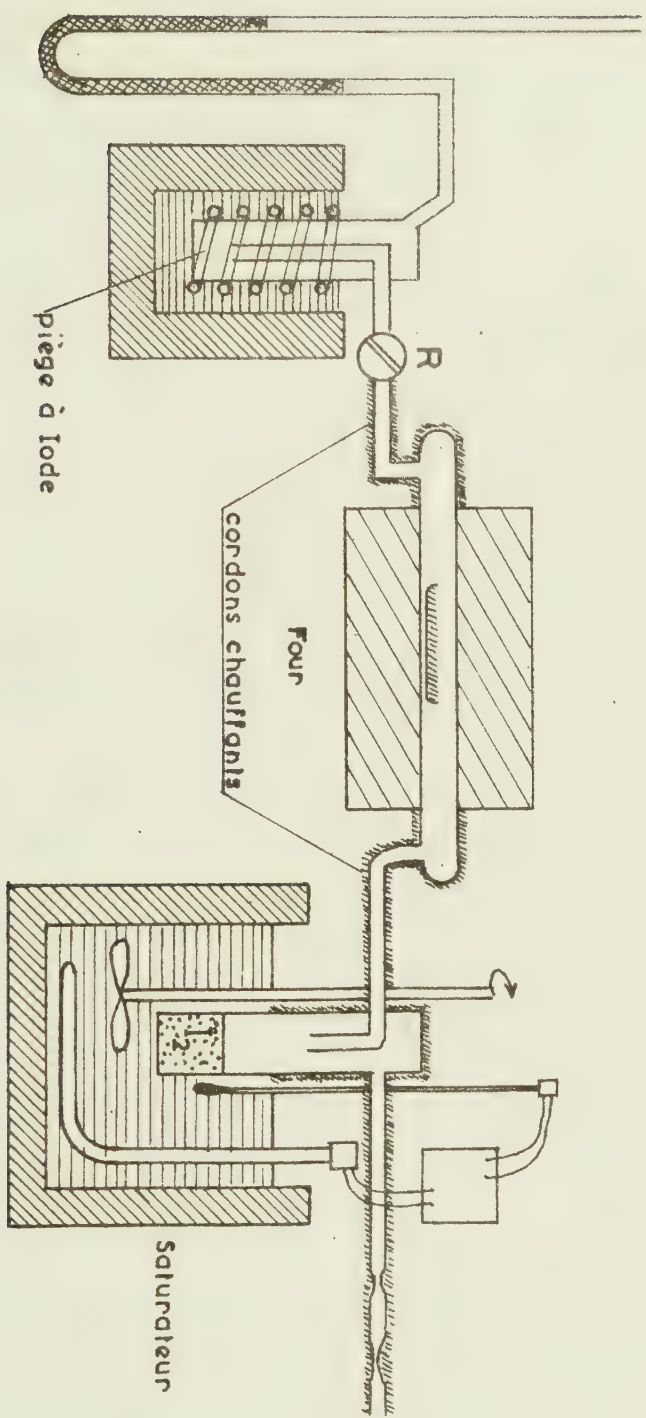
Il est représenté sur la figure 24.

Il comprend :

- un four Chenevard-Joumier réglé au degré près, chauffant un tube de quartz dans lequel sont placées les nacelles contenant le produit étudié,
- un saturateur à iode immergé dans un bain thermostaté de glycérine. La pression saturante d'iode est fonction de la température de ce bain (11) :

$$\log_{10} P = - \frac{3410,71}{T} - 0,3523 \log T - 1,301 \cdot 10^{-3} T + 12,1891 \quad (\text{en mm Hg})$$

Figure 24



- un manomètre protégé par un piège à iode : ces deux éléments sont isolés du reste de l'enceinte par un robinet en téflon qu'il suffit d'ouvrir de temps en temps pour égaliser la pression des deux côtés de celui-ci. De plus, toute la partie du tube de quartz située à droite du robinet ainsi que le sommet du saturateur à iode sont calorifugés à 100°C à l'aide de cordons chauffants pour éviter toute condensation de vapeur d'iode.

Mode opératoire

Après avoir dégazé l'ensemble de l'installation sous le vide de la pompe à palettes, nous fermons le tube laboratoire en le scellant au chalumeau. Pour les essais aux plus fortes pressions il a été nécessaire d'introduire une certaine pression d'oxygène pour éviter la décomposition totale du produit.

L'étanchéité, une fois contrôlée nous commençons à chauffer : le produit se décompose lentement jusqu'à ce que la phase gazeuse soit en équilibre avec lui : nous relevons tous les jours la valeur de la pression totale jusqu'à ce qu'elle soit constante : l'essai est alors terminé. Le temps nécessaire à l'établissement d'un équilibre a été en moyenne de 110 jours.

Résultats

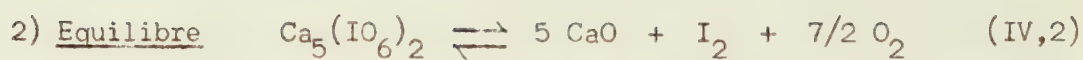


Nous nous sommes heurtés à de nombreuses difficultés expérimentales et les trois essais réussis ont donné des valeurs en désaccord avec les observations antérieures faites à la thermobalance. Seule la valeur de P observée à 320°C nous a semblée correspondre à un équilibre. Pour les deux autres, nous avons arrêté l'expérience après 180 jours parce que le produit de départ était presque totalement décomposé et nous n'avons pas atteint réellement la pression d'équilibre.

$$T = 320^\circ\text{C} \quad P_{\text{totale}} = 267 \text{ mm Hg}$$

$$T = 341^\circ\text{C} \quad P_{\text{totale}} = 515 \text{ mm Hg}$$

$$T = 438^\circ\text{C} \quad P_{\text{totale}} = 1400 \text{ mm Hg.}$$



Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

ESSAI	T°K	1/T 10 ⁻³	Nb de moles (10 ³)	P totale (mm Hg)	P _{I₂} (mm Hg)	P _{O₂} (mm Hg)	log ₁₀ K _p
1	983	1,017294	1,171	147	10	137	- 4,485
2	1012	0,988142	3,839	322	10	312	- 3,239
3	1012	"	"	435	3	432	- 3,265
4	1048	0,954198	3,184	646	10	636	- 2,150
5	1060	0,943396	3,435	875	10	875	- 1,685

Remarque 1 : L'essai 3 a été effectué à partir de l'équilibre obtenu avec l'essai 2. Nous nous sommes contentés d'abaisser la pression de vapeur saturante d'iode la décomposition s'est poursuivie jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre. Nous constatons que log K_p est pratiquement inchangé. Ceci est normal puisque K_p ne dépend que de la température.

Remarque 2 : Nous n'avons pas tenu compte de la dissociation de la molécule d'iode dans nos calculs, bien qu'elle ne soit pas négligeable à 1000°K. Si la pression d'iode moléculaire est de 10 mm de mercure et si K_p de la réaction de dissociation est $16,5 \cdot 10^{-3}$ (10)

$$P_{\text{I}} = \sqrt{K_p} \cdot P_{\text{I}_2} = 0,406 \text{ mm Hg}$$

Cette pression est faible. De plus, nous pensons que la quantité d'iode dissociée au centre du four (où le volume chauffé à 1000°K est minime) se recombine rapidement à l'état I₂ dans les parties les plus froides de l'appareillage si bien que la valeur de P_I est très inférieure à celle calculée ci-dessus.

Exploitation des résultats

La courbe représentant les variations de $\log K_p$ en fonction de $1/T$ a l'allure d'une droite (figure 25). La pente de cette droite calculée à partir du premier et du dernier point donne :

$$\Delta H_{1000}^{\circ} = 4,57 \frac{\log_{10} K_{p1} - \log_{10} K_{p2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

$$\Delta H_{1000}^{\circ} = 4,57 \frac{-4,485 + 1,685}{(0,943396 - 1,017294)10^{-3}} = 173,2 \text{ kcal/mole}$$

La mesure directe au calorimètre haute température nous avait donné à $T = 1123^{\circ}\text{K}$

$$\Delta H_{1123}^{\circ} = 173,5 \text{ kcal/mole}$$

Nous pouvons vérifier les températures de décomposition du paraperiodate observées au chapitre IV :

$$\text{pour } P_{O_2} = 0,1 \text{ atm} \quad T = 770^{\circ}\text{C}$$

$$\text{pour } P_{O_2} = 1 \text{ atm} \quad T = 845^{\circ}\text{C}$$

D'après cet équilibre, puisque nous avons opéré avec $P_{I_2} = 10 \text{ mm de Hg}$, nous avons :

$$\text{pour } P_{O_2} = 0,2 \text{ atm} \quad \log K_p = -4,33 \quad \text{et } T = 720^{\circ}\text{C}$$

$$\text{pour } P_{O_2} = 1 \text{ atm} \quad \log K_p = -1,88 \quad \text{et } T = 805^{\circ}\text{C}$$

Ces valeurs sont inférieures à celles que nous avons notées en ATG : ceci est normal puisque la décomposition du paraperiodate n'est pas instantanée et que des considérations cinétiques interviennent en ATG.

Nous avons ensuite employé la méthode de G.N. LEWIS et M. RANDALL (12) pour calculer l'enthalpie et l'entropie de la réaction.

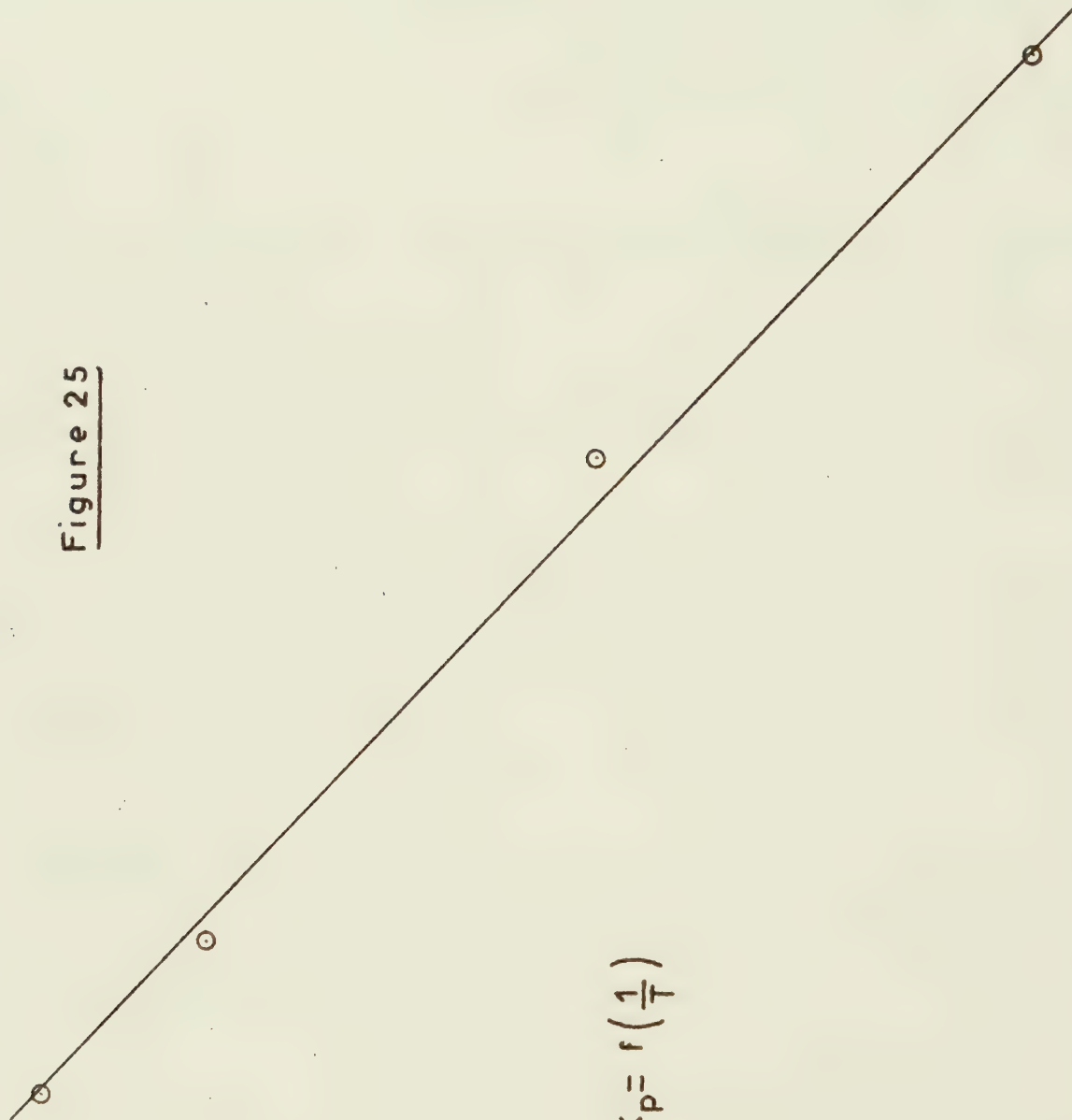
Les calculs thermodynamiques ont donné :

$$\Delta C_p = -3,67 - 10,7 \cdot 10^{-3} T - 9,58 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

$\Delta \log K_p$

Figure 25

$$\log K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$$



$$\text{d'où } \Delta H_T^\circ = \Delta H_0 - 3,67 T - 5,35 \cdot 10^{-3} T^2 + 9,58 \cdot 10^5 T^{-1}$$

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = - \frac{\Delta H_T^\circ}{T^2}$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = - \int \left(\frac{\Delta H_0}{T^2} - \frac{3,67}{T} - 5,35 \cdot 10^{-3} + 9,58 \cdot 10^5 T^{-3} \right) dT$$

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = \frac{H_0}{T} + 3,67 \ln T + 5,35 \cdot 10^{-3} T + 4,79 \cdot 10^5 T^{-2} + C$$

$$\text{d'autre part } \frac{\Delta G_T^\circ}{T} = - R \ln K_p$$

Traçons la droite $\Sigma = f(1/T)$ pour :

$$\Sigma = \frac{\Delta H_0}{T} + C = - R \ln K_p - 3,67 \ln T - 5,35 \cdot 10^{-3} T - 4,79 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Cette droite nous permet de calculer ΔH_0 et C :

$$\Delta H_0 = 181\,615 \text{ cal} \quad C = -195,268$$

$$\text{Nous en déduisons : } \Delta H_{298}^\circ \text{ réact} = 183,261 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta G_{298}^\circ \text{ réact} = 131,730 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta S_{298}^\circ \text{ réact} = 172,92 \text{ u.e.s.}$$

A partir de ces valeurs nous pouvons calculer l'enthalpie de formation standard et l'entropie standard de $\text{Ca}_5(\text{IO}_6)_2$.

$$\Delta H_{298}^\circ \text{ periodate} = 5 \Delta H_{298}^\circ \text{ CaO} + \Delta H_{298}^\circ \text{ I}_2 \text{ gaz} - H_{298}^\circ \text{ réact.}$$

$$= -5 \times 151,900 + 14,876 - 183,261$$

$$\Delta H_{298}^\circ \text{ Ca}_5(\text{IO}_6)_2 = -927,885 \text{ kcal}$$

$$S_{298}^{\circ} \text{Ca}_5 (\text{IO}_6)_2 = 5 S_{298}^{\circ} \text{CaO} + S_{298}^{\circ} \text{I}_2 + 3,5 S_{298}^{\circ} \text{O}_2 - \Delta S_{298}^{\circ} \text{réac}$$

$$= 5.9,5 + 62,28 + 3,5.49 - 172,92$$

$$S_{298}^{\circ} \text{Ca}_5 (\text{IO}_6)_2 = 108,36 \text{ u.e.}$$

- (1) G.D. PARKES Mellor's Modern Inorganic Chemistry
Longmans - Green and Co LTD Londres (1961) p. 319
- (2) Selected Values of the Thermodynamics Properties National Bureau of
Standards (1955)
- (3) CENTNERSZWER et ANDRUSOW Z. Physik Chem. 95 (1924) 111
- (4) CHROUSTCHOFF Comptes Rendu 104, (1887) 1711
- (5) J.H. STERN, R. PARKER, L.S. PEAK, W.V. VOLLAND
Journal of chemical and Engineering data 8, n° 1, (1963) p. 404
- (6) J.H. STERN, A.A. PASCHIER J. Phys. Chem. 66 (1962) 752
- (7) N.P. ZHUK J. Chim. Phys. 28, n° 9 (1954) (en russe)
- (8) P. PASCAL Nouveau Traité de Chimie Minérale - Masson et Cie - PARIS.
Tome IV - (1958) p. 378
- (9) J.C. REMY Thèse LYON (1963)
- (10) L. PAULING Chimie Générale Dunod - Paris (1956) p. 640
- (11) P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson et Cie, Paris 1960
Tome 16 , p. 458-62
- (12) G.N. LEWIS et M. RANDALL Thermodynamics
Mc GRAW HILL BOOK COMPANY - New York (1961) p. 173 à 176

CHAPITRE VI

VERIFICATION PAR LE CALCUL THERMODYNAMIQUE DES

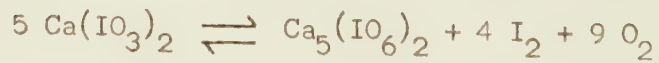
PHENOMENES OBSERVES

I - INTRODUCTION

II - CALCUL DE L'EQUILIBRE



III - CALCUL DE L'EQUILIBRE



I - INTRODUCTION

Nous avons déterminé les enthalpies de formation standard, les entropies standards et les chaleurs spécifiques de l'iodate et du paraperiodate de calcium. Pour vérifier par le calcul thermodynamique les phénomènes observés au chapitre IV, il nous manque une seule donnée, la variation de la chaleur spécifique de l'iodure de calcium anhydre en fonction de la température.

Avec l'appareillage dont nous disposions il n'était pas possible de la mesurer, car l'iodure s'oxyde très rapidement dès qu'il est chauffé. Nous avons donc employé la règle de Kopp qui donne une valeur approximative.

$$C_{p_{Ca}} = 5,31 + 3,33 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_{p_{I_2}} = 9,59 + 11,90 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_{p_{CaI_2}} = 14,90 + 15,23 \cdot 10^{-3} T$$

Dans le tableau XIII nous avons rassemblé l'ensemble des valeurs que nous avons utilisées dans la suite de nos calculs : enthalpies de formation standard - entropies standard - chaleurs spécifiques molaires à pression constante.

TABLEAU XIII

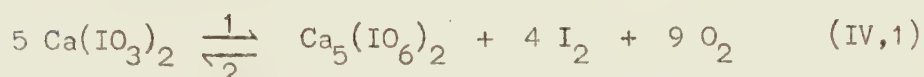
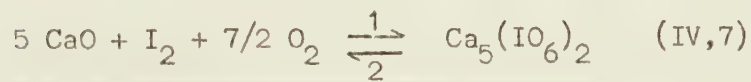
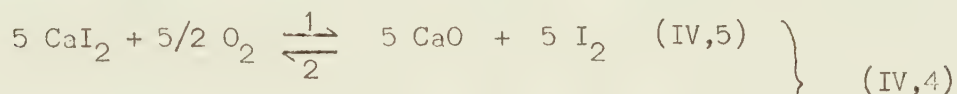
Composé	ΔH_{298}°	S_{298}°	Cp
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	- 249,49	34,79	45,13
$\text{Ca}_5(\text{IO}_6)_2$	- 927,88	108,36	$96,92 + 19,6 \cdot 10^{-3}T - 0,12 \cdot 10^{-5}T^{-2}$
CaI_2	- 127,8 *	34 *	$14,9 + 15,23 \cdot 10^{-3}T$
CaO	- 151,9 *	9,5 *	$11,86 + 1,08 \cdot 10^{-3}T - 1,66 \cdot 10^{-5}T^{-2}$
Ca	0	9,95 *	$5,31 + 3,33 \cdot 10^{-3}T$
I_2 solide	0	27,9 *	$9,59 + 11 \cdot 10^{-3}T$
I_2 gaz	14,876 *	62,28 *	8,89
O_2	0	49,003 *	$7,16 + 1,0 \cdot 10^{-3}T - 0,40 \cdot 10^{-5}T^{-2}$

Tous les ΔH_{298}° et S_{298}° empruntés à la littérature et marquées d'un astérisque proviennent des tables du National Bureau of Standards (1). Les autres proviennent de nos mesures.

A l'exception des trois premières qui ont été déterminées par nous-mêmes, les expressions de Cp ont été relevées dans "Metallurgical Thermochemistry" (2).

Nous voulons par le calcul thermodynamique :

1) Vérifier le mécanisme réactionnel proposé à la fin du chapitre (IV)



2) Calculer les températures de décomposition de l'iodate de calcium et voir si elles correspondent avec celles que nous avons observées soit à la thermobalance, soit dans l'étude de l'équilibre correspondant à réaction (IV,1).

II - CALCUL DE L'EQUILIBRE (IV,3)

Nous avons :

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p + 3 RT \ln P_{\text{O}_2}$$

$$\text{avec } \log_{10} K_p = - \frac{\Delta H_T^\circ}{4,57 T} + \frac{S_T^\circ}{4,57}$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_{p dT}$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Le calcul donne :

$$\Delta C_p = - 8,75 + 18,23 \cdot 10^{-3} T - 1,2 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta H_T^\circ = 123.086 - 8,75 T + 9,11 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,2 \cdot 10^{-5} T^{-1}$$

$$\Delta S_T^\circ = 189,892 - 20,12 \log_{10} T + 18,23 \cdot 10^{-3} T + 0,6 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

$$\log_{10} K_p = - \frac{26933}{T} + 43,46 + 2 \cdot 10^{-3} T + 4,4 \log T - 0,131 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

Nous construisons alors la courbe $\log_{10} K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ reproduite sur la figure 26.

T		$10^3/T$ (°K)	$\log_{10} K_p$
(°C)	(°K)		
227	500	2,0	- 21,28
327	600	1,6666	- 12,45
427	700	1,4285	- 6,41
477	750	1,3333	- 3,60
527	800	1,250	- 1,36
577	850	1,1764	+ 0,59
627	900	1,1111	+ 2,35

Remarque :

Les deux dernières valeurs ne sont pas très exactes parce que CaI_2 fond à 575°C et qu'il conviendrait d'introduire dans le calcul l'enthalpie et l'entropie de fusion et de tenir compte de la solubilité éventuelle de CaO dans CaI_2 liquide. Nous l'avons toutefois négligé car la quantité de CaI_2 présente est toujours très faible en raison de la grande vitesse d'oxydation de ce composé.

Pour que la réaction ait lieu il faut que :

$$\Delta G = - RT \ln K_p + 3 RT \ln (P_{O_2}) \leq 0$$

ou encore que : $\log_{10} K_p \leq 3 \log_{10} P_{O_2}$

- si $P_{O_2} = 10^{-4}$ atmosphère (vide primaire)

$$3 \log_{10} P_{O_2} = - 12$$

- si $P_{O_2} = 0,2$ atmosphère (décomposition à l'air)

$$3 \log_{10} P_{O_2} = - 2,1$$

- si $P_{O_2} = 1$ atmosphère (décomposition sous courant d'oxygène)

$$3 \log_{10} P_{O_2} = 0$$

Sur la figure 26 nous lisons les températures correspondant à ces trois valeurs :

$$P_{O_2} = 10^{-4} \text{ atm} \quad T = 335^\circ\text{C}$$

$$P_{O_2} = 0,2 \text{ atm} \quad T = 511^\circ\text{C}$$

$$P_{O_2} = 1 \text{ atm} \quad T = 562^\circ\text{C}$$

Nous voyons qu'à 10 degrés près ces températures correspondent aux températures de décomposition de l'iodate de calcium dans ces conditions.

De plus ce calcul nous montre que quand on chauffe de l'iodure de calcium en présence d'oxygène, la formation d'iodate de calcium est possible entre 200°C et 400°C comme nous le fait apparaître la figure 18.

La réaction (IV,5) est toujours possible dans le sens 1, puisque, en négligeant le ΔC_p , nous avons (cf chapitre IV).

$$\Delta G_T^\circ = - 8800 - 13,24 T$$

L'équilibre (IV,7) a été étudié au chapitre précédent et il évolue dans le sens 1 en dessous de 900°K (627°C).

III - ETUDE DE LA REACTION GLOBALE (IV,1)

Le calcul est conduit de la même manière qu'au paragraphe précédent.

$$\Delta C_p = - 28,73 + 28,6 \cdot 10^{-3} T - 3,72 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

$$\Delta H_T^\circ = 385\,094 - 28,73 T + 14,3 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,72 \cdot 10^{-5} T^{-1}$$

$$\Delta S_T^\circ = 777,38 - 28,73 \ln T + 28,6 \cdot 10^{-3} T + 1,86 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

$$\log K_p = - \frac{84\,265}{T} + 176,39 + 3,13 \cdot 10^{-3} T - 14,444 \log_{10} T - 0,407 \cdot 10^{-5} T^{-2}$$

Nous vérifions que la valeur de ΔH_{853}° calculée à l'aide de l'expression donnant ΔH_T° est voisine de celle qui a été trouvée expérimentalement

$$\Delta H_{853}^\circ \text{ calculée} = 371,4 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H_{853}^\circ \text{ mesurée} = 362,0 \text{ kcal/mole}$$

Cet accord est satisfaisant.

Nous calculons ensuite les valeurs de $\log_{10} K_p$ aux mêmes températures que pour l'équilibre (IV,1).

T		$\log_{10} K_p$
(°C)	(°K)	
227	500	- 29,74
327	600	- 2,42
427	700	+ 16,03
477	750	+ 24,86
527	800	+ 31,56
577	850	+ 37,60
627	900	+ 42,86

Pour l'équilibre considéré nous avons :

$$\Delta G_T^0 = - RT \ln Kp + RT \left(4 \ln P_{I_2} + 9 \ln P_{O_2} \right)$$

Pour que la réaction ait lieu il faut que

$$\Delta G_T^0 \leq 0$$

donc que $\log_{10} Kp \geq 4 \log_{10} P_{I_2} + 9 \log_{10} P_{O_2}$

Si $P_{I_2} = 10$ mm, comme c'est le cas avec nos équilibres (chapitre V) nous avons :

- pour $P_{O_2} = 10^{-4}$ atm

$$4 \log_{10} P_{I_2} + 9 \log_{10} P_{O_2} = - 4.1,88 - 9 \times 4 = - 43,5$$

- pour $P_{O_2} = 0,2$ atm

$$4 \log_{10} P_{I_2} + 9 \log_{10} P_{O_2} = - 4.1,88 - 9.0,7 = - 13,8$$

- pour $P_{O_2} = 1$ atm

$$4 \log_{10} P_{I_2} + 9 \log_{10} P_{O_2} = - 4.1,88 = - 7,5.$$

Nous voyons que, d'après ces calculs, la réaction de décomposition de l'iodate de calcium intervient théoriquement dès 300°C si P_{I_2} est égale à 10 mm de mercure et si P_{O_2} est égale à 1 atm.

Ceci signifie qu'à des températures supérieures à 300°C la réaction globale :



est toujours possible.

La pression d'oxygène égale à 1400 mm de mercure que nous avons observée à 438°C lors de l'étude de l'équilibre (IV,1) (chapitre V) n'avait rien d'anormal et si nous n'avions pas arrêté l'essai, le produit se serait totalement décomposé.

Cependant, comment se fait-il que nous observions le début de la réaction de décomposition sous la pression atmosphérique à 520°C ? L'explication est fournie par le calcul de l'équilibre (IV,3)

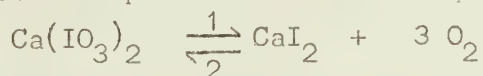
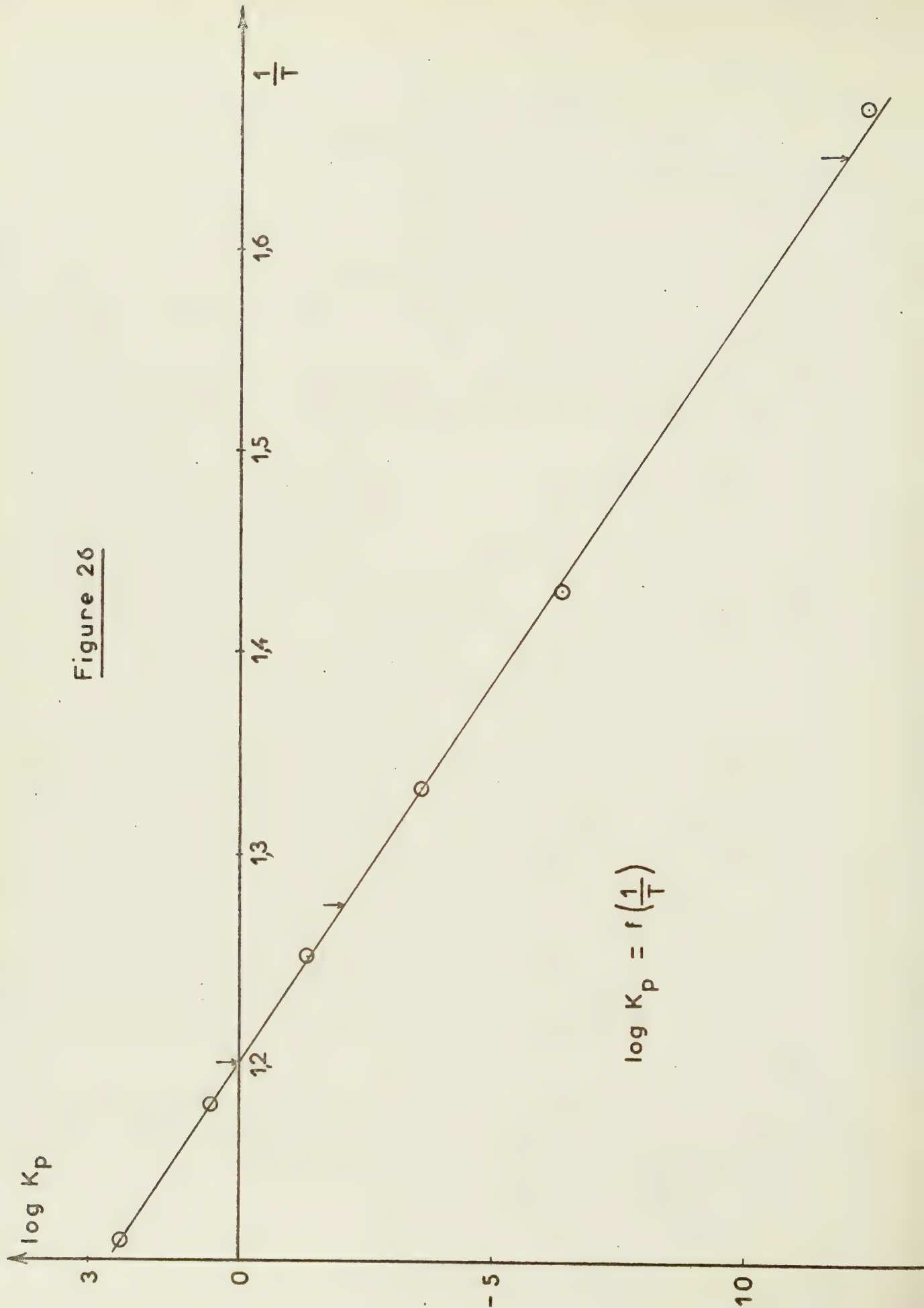
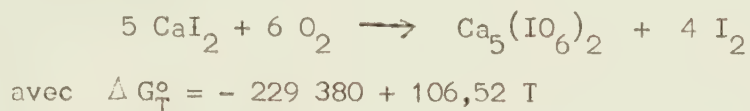


Figure 26



Les températures d'équilibre de cette réaction correspondent aux températures de décomposition de l'iodate de calcium. C'est donc la réaction (IV,3) qui rend compte du comportement thermique du produit. Le paraperiodate de calcium se formera instantanément dès l'apparition de l'iodure, puisque l'énergie libre de la réaction (IV,4) somme des deux réactions (IV,5) et (IV,7) est négative aux températures où nous avons opéré :



La condition première pour qu'il y ait formation de paraperiodate est donc la présence d'iodure : nous avons montré expérimentalement au chapitre IV que cette réaction se produisait avec une vitesse appréciable dès 200°C. Puisque sous pression atmosphérique, l'iodate ne se décompose en iodure qu'à 510°C, d'après le calcul thermodynamique, il faudra donc atteindre cette température dans ces conditions, pour observer l'apparition du paraperiodate.

x
x x
x

(1) Selected Values of the Thermodynamics Properties
National Bureau of Standards (1955)

(2) O. KUBASCHEWSKI - E.L.L. EVANS
Metallurgical Thermochemistry - Pergamon Press - Londres (1958).

CONCLUSIONS

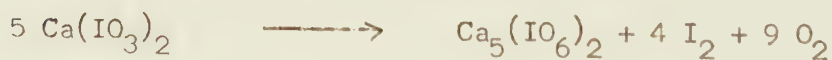
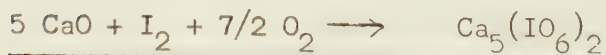
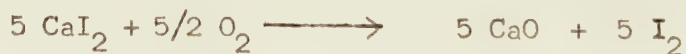
Nous avons préparé l'iodate de calcium hexahydraté par précipitation en solution aqueuse.

L'étude de la déshydratation de ce sel effectuée par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle, a montré qu'il existe deux hydrates bien définis $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et qu'à des températures supérieures à 160°C il ne subsiste que le sel anhydre $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$. L'étude de l'équilibre :



a défini le domaine de stabilité de l'hexahydrate et expliqué l'efflorescence de ce sel.

Au cours de la décomposition thermique de l'iodate de calcium en papiroiodate, se produisent les réactions suivantes :



Ce mécanisme réactionnel a été prouvé par l'emploi de trois techniques différentes : l'analyse thermogravimétrique, l'analyse radio-cristallographique et des études cinétiques.

Des mesures calorimétriques et la détermination des valeurs des pressions d'équilibre de la réaction :



ont permis de déterminer ou confirmer les valeurs des constantes thermodynamiques rappelées dans le tableau ci-dessous :

COMPOSE	ΔH_{298}° de formation (kcal/mole)	S_{298}° (u.e.s./mole)	ΔG_{298}° de formation (kcal/mole)	C_p (cal/d°/mole)
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	- 673,2			
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$	- 318,4			
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	- 249,5	34,8	- 204,77	45,13
$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$	- 320,1			
$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$	- 250,9	50,8	- 210,1	
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$	- 320,3			
$\text{Ba}(\text{IO})_2$	- 250,8	57,1	- 210,94	
$\text{Ca}_5(\text{IO}_6)_2$	- 927,9	108,4		$96,92 + 19,6 \cdot 10^{-3} T - 0,12 \cdot 10^{-5} T^{-2}$

A l'aide de ces données et de celles que nous avons trouvées dans la littérature nous avons pu vérifier que le mécanisme réactionnel proposé pour rendre compte de la transformation de l'iodate en paraperiodate de calcium était valable.

ETUDE PAR DIFFRACTION " X " DES DIFFERENTES PHASES RENCONTREES
AU COURS DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'IODATE DE CALCIUM

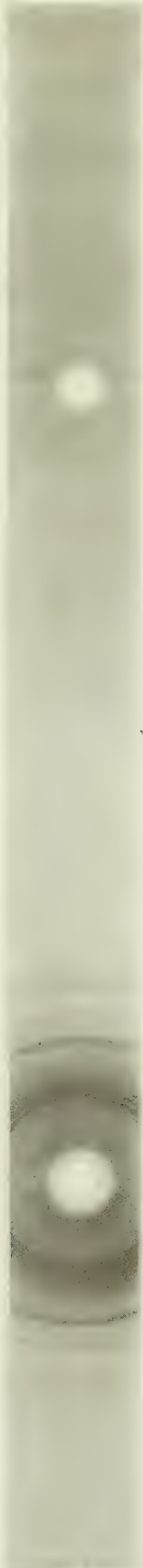
Ca (IO₃)₂ , 6 H₂O



Ca (IO₃)₂



Ca₅ (IO₆)₂



Ca O



Produit obtenu à 340° C. avec CaO



Produit obtenu à 340° C. avec CaI₂



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

L'Analyse Thermique Différentielle en Chimie Minérale

Vu

Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE, Président

Ch. EYRAUD

S. TEICHNER

J. BOUSQUET

} Examineurs

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté
des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 14 Juin 1965

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

